

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

ANNÉE 1938-1939

Série U n° 10

**ACTION
DE L'ACIDE PERIODIQUE
SUR L'ACIDE LACTIQUE
ET L'ACIDE PYRUVIQUE**

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(Pharmacie)

présentée et soutenue le

1939.

PAR

Renée BOISSON

PHARMACIEN

Jury

{ MM. HÉRISSEY, professeur.
DELALY, professeur.
P. FLEURY, Maître de Conférences.

PARIS
IMPRIMERIE E. LEMAUX
17, Rue de Nancy

1939

Action de l'acide periodique
sur l'acide lactique
et l'acide pyruvique.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

ANNÉE 1938-1939

ACTION
DE L'ACIDE PERIODIQUE
SUR L'ACIDE LACTIQUE
ET L'ACIDE PYRUVIQUE

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(Pharmacie)

présentée et soutenue le

1939.

PAR

Renée BOISSON

PHARMACIEN

Jury

{ MM. HÉRISSEY, professeur.
DELALY, professeur.
P. FLEURY, Maître de Conférences.

PARIS
IMPRIMERIE E. LEMAUX
17, Rue de Nancy

1939

A MONSIEUR LE PROFESSEUR HÉRISSEY

OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

Hommage de très respectueuse gratitude.

A MONSIEUR P. FLEURY

MAITRE DE CONFÉRENCES A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS
PHARMACIEN EN CHEF DES ASILES DE LA SEINE

Hommage de profonde reconnaissance.

INTRODUCTION

MM. P. FLEURY et J. LANGE (6-7-8-9) ont montré que l'acide periodique pouvait oxyder, non seulement comme l'avait observé MALAPRADE (4), les polyols, mais encore réagir sur les acides polyhydroxylés. Ces derniers sont oxydés exactement comme les polyols, mais la fonction carboxyle est respectée. L'étude de l'action de cet oxydant sur l'acide tartrique, poursuivie par M. FLEURY avec Mlle G. BON-BERNATETS (5) leur montra que le premier produit de l'oxydation de ce corps, c'est-à-dire l'acide glyoxylique est lui-même attaqué, bien que plus lentement (ordre de 24 heures) et transformé quantitativement en acide formique et gaz carbonique par oxydation des deux fonctions contiguës (aldéhyde et acide); cette attaque, s'exerçant sur un corps ne présentant aucune fonction alcoolique, révélait ainsi un mode d'action nouveau de l'acide periodique; mais la rupture de la chaîne carbonée, qui paraît caractériser d'une façon fondamentale l'action de l'acide periodique, se retrouvait dans cette nouvelle réaction. C'est ainsi, que sur les conseils de M. FLEURY, nous avons étudié l'action de l'acide periodique sur des acides présentant en position α , soit une fonction alcool, soit une fonction aldéhyde ou cétone; nous avons choisi pour cette étude l'acide lactique et l'acide pyruvique.

Notre travail doit donc comprendre en principe deux parties se rapportant respectivement à chacun des acides choisis, mais le développement de nos recherches nous a entraîné à étudier successivement le comportement vis-à-vis de l'acide periodique de l'aldéhyde éthylique, premier produit de l'oxydation de l'acide lactique par ce même réactif, ainsi que le comportement vis-à-vis de cet oxydant des produits de démolition de l'aldéhyde, c'est-à-dire l'alcool méthylique, l'aldéhyde formique et l'acide formique.

Les principaux résultats obtenus dans ces recherches ont fait l'objet d'une note publiée avec M. P. FLEURY (4).

De plus, la netteté de la réaction étudiée nous a engagé à tenter des applications analytiques qui font l'objet de chapitres spéciaux.

Nos résultats seront donc exposés dans l'ordre suivant :

Première partie. — Action de l'acide periodique sur l'acide lactique.

Chapitre premier.

Techniques utilisées.

Chapitre II.

Etude des facteurs influençant la vitesse de la réaction.

Chapitre III.

Etude des produits de dégradation.

Caractérisation et dosage.

Deuxième partie. — Action de l'acide periodique sur l'aldéhyde

Chapitre I.

Les facteurs de la réaction.

Chapitre II.

Etude des produits de dégradation.

Chapitre III.

Action de l'acide periodique sur les produits de dégradation de l'aldéhyde.

Troisième partie. — Action de l'acide periodique sur l'acide pyruvique.

Chapitre I.

Les facteurs de la réaction.

Chapitre II.

Etude des produits de décomposition.

Quatrième partie. — Applications.

Chapitre I.

Dosage de l'acide lactique en solution pure.

Chapitre II.

Dosage de l'acide lactique en solution glucosée.

Chapitre III.

Dosage de l'acide pyruvique en solution pure.

Chapitre IV.

Essais de dosage de l'acide lactique en présence de l'acide pyruvique.

Avant de commencer l'exposé de ce travail, nous voulons remercier M. le Professeur HÉRISSEY qui a bien voulu nous accueillir dans son laboratoire. Nous lui exprimons respectueusement notre gratitude pour la bienveillance qu'il nous a toujours témoignée et nous lui sommes très reconnaissante d'avoir bien voulu nous faire l'honneur de présider notre jury de thèse.

M. P. FLEURY, Maître de Conférences, nous a suggéré le sujet de cette étude; il nous a initiée à la recherche scientifique et nous a constamment aidée et encouragée de ses conseils. Nous sommes particulièrement heureuse de lui exprimer ici notre bien vive gratitude et de lui dire combien nous lui sommes reconnaissante d'avoir tant contribué à notre formation scientifique.

M. le Professeur DELABY a bien voulu faire partie de notre jury de thèse; nous le prions de croire à notre vive reconnaissance.

Nous remercions également M. POIROT, Pharmacien des Hôpitaux, Assistant à la Faculté, qui fut pour nous un maître d'internat bienveillant et qui nous a facilité par ses précieux avis et ses encouragements notre travail au laboratoire.

Nous nous souviendrons toujours avec un très grand plaisir de nos camarades de laboratoire qui, par leur aimable collaboration, rendirent si sympathique l'atmosphère de ce travail.

Le Conseil de la Faculté a bien voulu nous accorder une subvention sur le legs LE METTAIS, qui a permis la réalisation matérielle de cette thèse; qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre reconnaissance.

PREMIERE PARTIE

ACTION DE L'ACIDE PERIODIQUE SUR L'ACIDE LACTIQUE

Après avoir décrit les techniques utilisées dans ce travail (Chap. I) nous étudions d'abord d'une façon globale, par la simple détermination de l'acide periodique consommé, l'action de ce réactif sur l'acide lactique à diverses températures en fonction du temps, et nous déterminons l'influence des divers facteurs sur la vitesse de la réaction (Chap. II).

La chapitre III est consacré à l'étude des produits de décomposition de l'acide lactique. Après les avoir caractérisés, nous procédons à des déterminations quantitatives qui nous permettent d'établir l'équation de la réaction.

CHAPITRE PREMIER

Techniques utilisées.

Nous avons étudié cette action d'abord à la température ordinaire. Mais dans des ces conditions la réaction étant très lente, nous avons ensuite effectué les essais à la température de l'étuve à 37° et enfin à celle du bain-marie bouillant en utilisant des tubes ou des ampoules scellés.

Solutions employées.

1) Solution de periodate de sodium 0,1M (cette solution contient un vingtième de molécule par litre).

Le periodate de sodium formule $(\text{IO}_6\text{H}_3\text{Na}_3\text{PM} = 294)$ était préparé par oxydation à chaud de l'iodure de sodium au moyen de brome en milieu alcalin, suivant la technique indiquée par Lange (13).

La solution 0,1M est obtenue en dissolvant 30 grs de sel dans 300 cm³ d'acide sulfurique normal. Quand la dissolution est achevée on complète à un litre par addition d'eau distillée. Il n'est pas nécessaire de titrer cette solution, toutes les expériences étant faites en se rapportant à un témoin.

Remarque : Dans quelques cas nous avons utilisé des solutions de titre différent (0,2M, 0,5M, etc.) qui ont été préparées d'une façon analogue.

2) Solution d'acide lactique 0,1M ($\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH} = 90$).

Nous avons utilisé pour cette solution un acide lactique commercial, dont la teneur déterminée par la méthode décrite au Codex était sensiblement 90 p. 100.

En dissolvant 10 gr. de cet acide dans de l'eau distillée et en amenant le volume de cette solution à un litre, on obtient une solution 0,1N. Le titre de cette solution est déterminé avec précision par dosage acidimétrique après saponification de l'acide lactyl-lactique.

Oxydation de l'acide lactique à la température du laboratoire.

On fait réagir 5 cm³ de solution periodate 0,1M sur un cm³ de solution d'acide lactique 0,1M pendant des temps variables.

On dose l'acide periodique qui n'a pas réagi et on en déduit la quantité consommée pour l'oxydation de l'acide lactique.

Dosage de l'acide periodique consommé.

Principe.

L'acide periodique, à froid en milieu bicarbonaté en présence d'iodure alcalin, est réduit par l'acide arsénieux en acide iodique. En introduisant dans un mélange contenant de l'acide periodique, une quantité connue et en excès d'anhydride arsénieux bicarbonaté, on peut par dosage de l'excès d'anhydride arsénieux par l'iode connaître l'acide periodique contenu dans le mélange.

Solutions nécessaires.

a) Solution décimale d'anhydride arsénieux bicarbonaté.

On prend : anhydride arsénieux..... 4,95 gr.
lessive de soude pure 10 cm³.

On fait dissoudre à chaud. On introduit la solution dans un ballon, on dilue avec 200 cm³ d'eau distillée, on neutralise par de l'acide sulfurique à 20 p. 100 en volume en présence de phénolphtaléine.

On ajoute ensuite 40 grs. de bicarbonate de soude dissout dans 200 cm³ d'eau distillée et on complète avec de l'eau pour avoir un litre de solution.

b) Solution d'iode 0,1N.

c) Solution d'iodure de potassium à 20 p. 100.

Technique.

On sature les mélanges par du bicarbonate de soude en excès et on ajoute 15 cm³ d'anhydride arsénieux 0,1N et un cm³ d'iodure de potassium à 20 p. 100 qui agit comme catalyseur dans l'oxydation de l'anhydride arsénieux.

On laisse en contact 10 minutes.

On opère parallèlement avec un témoin contenant 5 cm³ de periodate de sodium et 5 cm³ d'eau que l'on traite de la même façon.

Au bout de 10 minutes de contact, on titre l'excès d'anhydride arsénieux par l'iode 0,1N à la fois dans le témoin et dans les mélanges.

Calcul des résultats.

Soit V le volume d'iode 0,1N employé pour saturer l'excès d'anhydride arsénieux dans les mélanges, et v le volume utilisé pour le témoin, la quantité n d'acide periodique qui a été consommée pendant l'oxydation de l'acide lactique est, exprimée en cm³ de solution 0,1M.

$$n = \frac{V - v}{2}$$

Puisqu'une molécule d'acide periodique donne par réduction en acide iodique un atome d'oxygène, un litre de solution de periodate de sodium 0,1M correspond à 0,1 atome d'oxygène, soit 2000 cm³ de solution d'iode 0,1N. Si la prise d'essai contient a cm³ de solution d'acide lactique 0,1M, et si la quantité d'acide periodique 0,1M réduit correspond à n cm³, une molécule d'acide lactique a consommé $\frac{n}{a}$ atome d'oxygène.

CHAPITRE II

Les principaux facteurs réglant la vitesse d'oxydation.

A. — La température.

Les essais portent sur des mélanges ainsi composés :

Solution d'acide lactique 0,1M	1 cm ³
Solution de periodate de sodium 0,1M	5 cm ³
Eau distillée	4 cm ³ .

Les mélanges sont laissés à la température ordinaire pendant des temps variables, le témoin étant préparé en même temps. Chaque essai est fait en double, les résultats donnés dans le tableau ci-dessous sont la moyenne de ces deux essais.

Durée de l'expérience	Atomes d'oxygène consommés par molécule d'acide
1 h. 45	0,0
25 h.	0,12
46 h.	0,17
96 h.	0,24
120 h.	0,31
9 jours	0,38
30 jours	0,87

L'oxydation est très lente à cette température, mais suffisamment nette pour conclure à une action de l'acide periodique sur l'acide lactique.

Oxydation à la température de 37°.

Nous avons répété les mêmes expériences que précédemment, mais nous avons porté les mélanges à l'étuve à 37° pour augmenter la vitesse de la réaction. Celle-ci est, en effet, considérablement

accrue, ainsi que le montre le tableau suivant. On voit qu'une molécule d'acide lactique peut consommer, pour son oxydation, plus de trois atomes d'oxygène.

Durée de l'expérience	Cm ³ d'acide lactique 0,1 M réagissant sur 5 cm ³ periodate 0,1 M	Cm ³ de periodate 0,1 M consommés	Atomes d'oxygène consommés par molécule d'acide lactique
1 h. 45	0,88	0,087	0,10
24 h.	1,12	0,85	0,77
46 h.	0,88	0,82	0,93
3 jours	1,12	1,39	1,26
5 —	0,88	1,22	1,39
10 —	1,12	2,18	1,98
14 —	1,12	2,39	2,13
20 —	1,12	2,6	2,32
33 —	1,12	3,08	2,75
60 —	1,12	3,63	3,24

Même à cette température, l'oxydation est très lente. Aussi avons-nous utilisé par la suite la température du bain-marie bouillant.

Oxydation au bain-marie bouillant.

Pour réaliser ces essais nous avons opéré, afin d'éviter toute perte au cas où il se formerait des produits volatils, en ampoules scellées, que l'on maintenait pendant des temps variables dans un bain-marie d'eau bouillante.

Nous avons vérifié préalablement, qu'une solution de periodate de sodium chauffée dans ces conditions, ne perdait pas sensiblement de son titre. Après 24 heures la diminution était négligeable. Toutefois pour des expériences dont la durée dépasse quelques heures, nous utilisons pour les témoins, la solution de periodate chauffée pendant le même temps que le mélange à étudier.

Nous avons cherché, dans les essais suivants, à fixer la limite de l'oxydation. Aussi, dans les mélanges employés y a-t-il un très grand excès de periodate de sodium par rapport à l'acide lactique employé.

Voici la composition des mélanges :

Solution d'acide lactique 2 cm³ (= 1,2 cm³ de solution 0,1M).

Solution de periodate de sodium 0,1M 12 cm³ 5.

Eau distillée Qs pour 25 cm³.

10 cm³ de mélange contiennent donc 5 cm³ de solution de periodate de sodium 0,1M et 0 cm³ 45 d'acide lactique 0,1M.

Le mélange est introduit dans une ampoule qu'on scelle. Après un certain temps de chauffage, on dose l'acide periodique qui a disparu sur une prise d'essai de 10 cm³, en faisant deux dosages sur un même mélange.

Résultats obtenus.

Ceux-ci sont résumés dans le tableau suivant dans lequel nous indiquons le nombre d'atomes d'oxygène consommés par molécule d'acide lactique.

Nous donnons également dans le même tableau, les résultats obtenus en effectuant l'oxydation en milieu plus acide, en opérant toujours au bain-marie bouillant et en ampoules scellées.

Voici la composition des mélanges :

Solution d'acide lactique 2 cm³ (= 1,2 cm³ de solution 0,1M).

Solution de periodate de sodium 0,1M 12 cm³ 5.

Solution d'acide sulfurique à 50 p. 100 2 cm³ 5.

Eau distillée Qs pour 25 cm³.

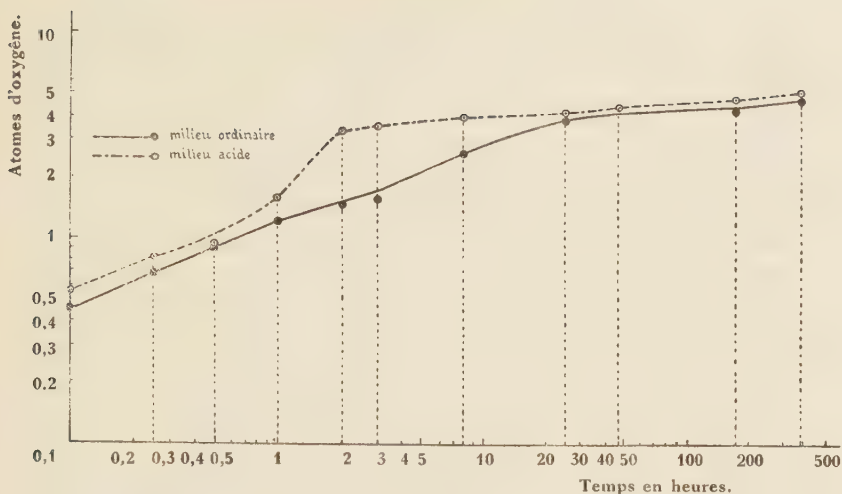
La solution sulfurique est obtenue en diluant 50 gr. d'acide pur à 66° B. avec de l'eau distillée de façon à avoir 100 cm³ de solution.

Si l'on dose l'acidité d'un tel mélange on la trouve sensiblement comparable à celle d'une solution normale d'acide.

Durée du chauffage	Atomes d'oxygène consommés par molécule d'acide	
	Mélange ordinaire	Mélange acide
5 minutes	0,45	0,56
15 —	0,71	0,83
30 —	0,92	0,94
1 heure	1,18	1,7
2 heures	1,44	2,98
3 —	1,51	3,81
8 —	2,51	4,0
24 —	4,00	4,92
48 —	4,16	4,61
7 jours	4,40	5

On voit que la quantité d'oxygène consommée par molécule dépasse 5 atomes et tend vers 6 atomes. Ceci correspondrait à l'oxydation complète de la molécule et de sa transformation en gaz carbonique et en eau.





La courbe nous montre l'allure de la réaction. Nous avons utilisé des coordonnées logarithmiques. On voit que la réaction, assez rapide au début, s'accélère assez nettement lorsqu'une molécule d'acide a consommé un atome d'oxygène. Puis à partir de 4 atomes d'oxygène la réaction se ralentit considérablement et la courbe tend vers l'horizontale. L'accélération est particulièrement apparente pour les expériences effectuées sur les mélanges acides.

Cette allure permet de penser que la réaction s'effectue en plusieurs stades caractérisés chacun par une vitesse de réaction particulière.

La série des expériences précédentes montre l'influence considérable de la température sur la vitesse de la réaction.

B. — Influence de la réaction du milieu.

Le tableau précédent (voir page 16) montre que l'on facilite l'oxydation si on augmente l'acidité du milieu. L'action de l'acidité est particulièrement nette au début de la courbe.

C. — Influence de la concentration en acide lactique.

Nous avons fait cette étude en utilisant des mélanges dans lesquels la quantité de periodate de sodium restait constante et celle d'acide lactique variait du simple au triple.

Les essais portent également sur des mélanges additionnés d'acide sulfurique à 50 p. 100

Mélange A : Solution d'acide lactique 1 cm³ = 0 cm³ 48 d'acide 0,1M.

Solution de periodate de sodium 0,1M	5 cm ³ .
Eau distillée	Qs pour 10 cm ³ .

Mélange B: Solution d'acide lactique $3 \text{ cm}^3 = 1,45 \text{ cm}^3$ de sol. 0,1M.

Solution de periodate de sodium 0,1M 5 cm^3 .
Eau distillée Qs pour 10 cm^3 .

Mélange A'. Le même que le mélange A, mais on remplace un cm^3 d'eau distillée par 1 cm^3 d'acide sulfurique à 50 p. 100.

Mélange B'. Le même que le mélange B, mais on acidifie comme le mélange A'.

On chauffe ces mélanges au bain-marie bouillant pendant une demi-heure ou une heure.

Résultats obtenus.

Durée du chauffage	Atomes d'oxygène consommés par molécule d'acide lactique			
	Mélange A	Mélange B	Mélange A'	Mélange B'
30 minutes	0,92	0,68	1,10	0,94
1 heure	1,2	1,0	1,70	1,7

En milieu ordinaire, la vitesse de la réaction augmente en même temps que la valeur du rapport du periodate de sodium à l'acide lactique.

Il en est de même pour les mélanges acidifiés, mais la différence est beaucoup moins nette.

En résumé on a vu que l'acide periodique oxyde l'acide lactique, mais cette oxydation est très lente. On peut la rendre plus rapide :

En augmentant la température.

En augmentant l'acidité du milieu.

En opérant avec une grande proportion de réactif oxydant.

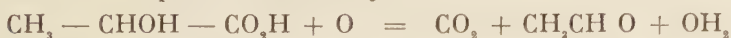
CHAPITRE III

Etude des produits de dégradation de l'acide lactique

D'après ce qui précède on voit que l'acide lactique semble être, sous l'influence de l'acide periodique, entièrement transformé en gaz carbonique et en eau. Mais cette désintégration totale ne peut être obtenue qu'après un chauffage très prolongé à la température de 100°.

Si on considère le début de la réaction, on constate qu'il suffit en opérant au bain-marie, d'un temps relativement très court et de l'ordre d'une demi-heure à une heure, pour qu'une molécule d'acide lactique consomme un atome d'oxygène. Passé ce stade d'oxydation la vitesse de la réaction diminue sensiblement.

Il semble donc que l'on ait affaire à deux phases distinctes. Il est logique de supposer que le premier résultat de l'oxydation doit être de scinder la molécule d'acide lactique avec formation d'acide carbonique et d'acétaldéhyde.



Nous avons donc recherché ces deux corps dans les produits d'oxydation.

A. — Caractérisation de l'acide carbonique.

Nous l'avons caractérisé en faisant l'oxydation sous une cloche étanche, et en absorbant le gaz carbonique formé par une solution de soude.

Pour cela on met dans un cristalliseur placé sur une plaque de verre rodée :

5 cm³ de solution d'acide lactique 0,1M.

10 cm³ de solution de periodate de sodium 0,1M.

5 cm³ d'eau distillée.

On dispose au dessus un second cristalliseur contenant 10 cm³ de solution de soude 0,1N et 0 cm³ 5 de solution de chlorure de baryum à 33 p. 100. On recouvre d'une cloche de verre et on abandonne pendant 8 jours à la température ordinaire.

On dispose également sous une deuxième cloche de même dimension que la première un cristalliseur contenant 10 cm³ de solution de soude 0,1N et 0 cm³ 5 de chlorure de baryum à 33 p. 100. Il se forme dans les cristalliseurs à soude des deux cloches un précipité blanc de carbonate de baryum, mais celui-ci est beaucoup moins abondant que dans la deuxième cloche et n'augmente plus après quelques heures, contrairement à ce qui se passe dans la première cloche.

D'autre part si on dose la soude restant dans les deux cristalliseurs après une semaine, on constate qu'il faut 9 cm³ 75 d'acide chlorhydrique 0,1N pour le second cristalliseur et 8 cm³ 10 pour le premier.

Il s'est donc formé de l'acide carbonique et la quantité formée est, exprimée en solution 0,1N, 1cm³65, soit 0,83cm³ de solution 0,1M

D'autre part si on fait le dosage de l'acide periodique consommé on trouve que les 5 cm³ de solution d'acide lactique 0,1M ont réduit 0,9 cm³ d'acide periodique 0,1M.

Il s'est donc formé approximativement une molécule d'acide carbonique par atome d'oxygène consommé.

B. — Caractérisation de l'acétaldéhyde.

Au cours des expériences d'oxydation de l'acide lactique par le periodate de sodium, nous avons observé que le mélange dans lequel on venait de doser l'acide periodique en excès suivant la méthode habituelle, additionné de réactif iodomercurique et alcalinisé fortement par la soude, donnait un précipité noir de mercure par réduction de ce réactif.

Il se formait donc un corps réduisant à froid les sels de mercure en milieu alcalin. Ce devait être l'acétaldéhyde.

Pour le caractériser de façon précise nous avons utilisé le dimédon (diméthylhydrorésorcine), qui donne avec les aldéhydes des combinaisons cristallines peu solubles et à point de fusion caractéristique, ce qui permet l'identification de l'aldéhyde étudié. Le point de fusion de la combinaison aldéhyde éthylique-dimédon pris au bloc Maquenne est 139°-140°.

Pour la caractérisation de l'adéhyde on introduit dans un flacon soigneusement bouché le mélange suivant :

Solution d'acide lactique 0,1M	5 cm ³ .
Solution de periodate de sodium 0,1M	25 cm ³ .
Eau distillée	Qs P. 50 cm ³ .

On porte pendant 5 jours à l'étuve à 37°; sur une partie du mélange (10 cm³), on dose l'acide periodique consommé pour connaître l'ordre de grandeur de l'oxydation. Une molécule d'acide lactique a consommé 1,45 atome d'oxygène. Le reste du mélange est neutralisé par du carbonate acide de sodium et additionné de 40 cm³ de solution d'anhydride arsénieux 0,1N. On place le tout dans un cristalliseur disposé sous une cloche étanche. Au-dessus de ce cristalliseur, s'en trouve un second contenant 25 cm³ de solution de

dimédon à 0,40 p. 100. Il se forme au bout de quelques temps un précipité que l'on recueille après 10 jours. On lave à l'eau distillée et on sèche.

On prend le point de fusion de ce précipité au bloc Maquenne en même temps que celui d'un produit témoin obtenu à partir d'acétaldéhyde et de dimédon. Les deux corps fondent en même temps à 139°-140°. Le point de fusion est le même lorsqu'on mélange les deux corps.

On a donc bien affaire à de l'acétaldéhyde.

Remarque.

Pour décomposer l'acide lactique en gaz carbonique et en acétaldéhyde, il suffit d'un atome d'oxygène par molécule d'acide. Or nous avons vu que l'acide lactique peut consommer jusqu'à six atomes d'oxygène par molécule. Ceci est dû à l'oxydation de l'acétaldéhyde ainsi que nous le verrons dans le chapitre suivant.

Donc si on élimine l'aldéhyde éthylique du milieu au fur et à mesure de sa formation, l'oxydation d'une molécule d'acide ne doit pas exiger plus d'un atome d'oxygène quelle que soit la durée de l'expérience. C'est ce que prouvent les expériences suivantes.

Dans deux fioles d'Erlenmeyer de 125cm³, on introduit le mélange suivant :

Solution d'acide lactique 2 cm³ 50 = 2 cm³ 24 de solution 0,1M.

Solution de periodate de sodium 0,1M 10 cm³.

Eau distillée Q.S. pour un volume de 20 cm³.

Les fioles sont bouchées avec un bouchon de caoutchouc portant une pipette laboratoire de Gros. (12).

On introduit dans la pipette :

10 cm³ de réactif mercuriel concentré.

15 cm³ de soude à 30 p. 100.

On fait le vide dans l'appareil avec la trompe à eau et on porte les 2 fioles dans un bain d'eau à 50°.

On prolonge le chauffage 4 jours pour l'une d'elles et 7 jours pour la deuxième. Dans ces conditions, l'aldéhyde formé distille dans la pipette laboratoire où il est fixé par le réactif mercuriel.

A la fin du chauffage, on dose dans chacune des fioles l'acide periodique consommé.

Dans la fiole chauffée quatre jours, une molécule d'acide a consommé 1,05 atome d'oxygène, et dans la fiole chauffée 7 jours 1,04 atome.

La réduction de l'acide periodique par l'acide lactique s'arrête donc lorsqu'une molécule d'acide a réduit une molécule d'acide periodique, lorsqu'on élimine l'aldéhyde formé de la réaction.

C. — Dosage de l'acide carbonique produit dans l'oxydation.

Pour établir quantitativement l'équation de la réaction nous avons cherché à doser d'une part l'acide carbonique, d'autre part l'acétaldéhyde, une molécule d'acide lactique devant donner une molécule de chaque corps.

Pour doser l'acide carbonique, on fait réagir au bain-marie le periodate de sodium sur l'acide lactique en milieu acide et on entraîne le gaz carbonique par un courant d'air. Le gaz carbonique entraîné est fixé par de la soude titrée disposée dans une série d'absorbants. On détermine acidimétriquement l'excès de soude.

Appareil.

Nous avons utilisé l'appareil de Desgrez pour le dosage du carbone dans les aciers.

Le courant gazeux servant à entraîner le gaz carbonique est purifié par passage dans un tube en U garni de chaux sodée, puis dans un barboteur contenant de l'eau de baryte limpide qui sert de compte-bulle et de témoin de purification. Après passage dans le mélange réactionnel l'air passe dans 2 barboteurs à soude et dans un barboteur à eau de baryte limpide.

Vérification de l'appareil.

Nous avons décomposé dans l'appareil, par chauffage au bain-marie un volume exactement mesuré de solution de bicarbonate de soude à 2,5 p. 100. Le gaz provenant de la décomposition était entraîné par un courant d'air assez lent puis fixé par de la soude 0,2N. Après chauffage et refroidissement on termine par un balayage d'une heure et demie pour entraîner les dernières traces d'acide carbonique. On dose acidimétriquement l'acide carbonique fixé par la soude et le bicarbonate décomposé, par la méthode de Winckler. Pour doser le bicarbonate décomposé, on additionne la solution restant dans le ballon d'une quantité connue de soude 0,2N qui sert à ramener à l'état de $\text{CO}_3 \text{Na}^2$ le bicarbonate qui subsiste encore et d'un excès de solution de chlorure de baryum. On dose l'excès de soude par de l'acide chlorhydrique 0,2N en présence de phatléine du phénol. D'autre part, on ajoute la même quantité de soude titrée et de solution de chlorure de baryum à un égal volume de solution bicarbonatée non chauffée; on dose également l'excès de soude. Par différence on connaît la quantité d'acide carbonique libéré par le chauffage. Elle doit être égale à celle qui a été fixée par la soude des barboteurs.

Au cours de ces essais, la quantité d'acide carbonique dosée dans les barboteurs a toujours été plus faible que celle formée par décomposition; cependant l'erreur par défaut était inférieure à 4 p. 100.

Ces essais préliminaires nous ont permis de mettre au point la technique suivante :

Technique.

Dans le ballon de l'appareil on introduit :

Solution d'acide lactique 0,1M	12 cm ³ .
Solution de periodate de sodium 0,1M	50 cm ³ .
Solution d'acide sulfurique à 50 p. 100	10 cm ³ .
Eau distillée	Q.S. pour 100 cm ³ .

C'est pour avoir une vitesse de réaction suffisamment grande que l'on utilise un grand excès de periodate de sodium et que l'on acidifie par l'acide sulfurique à 50 p. 100.

Dans le premier absorbeur on met 25 cm³ de solution de soude 0,2N et 10 cm³ dans le deuxième.

On fait passer un courant d'air assez lent (deux litres par heure environ) puis on chauffe au bain d'eau bouillante en maintenant le courant gazeux, pendant une heure et demie. On laisse refroidir et on balaye l'appareil pendant une heure et demie par le courant d'air. On vérifie alors que tout le gaz carbonique a été entraîné en remplaçant les absorbeurs à soude par un absorbeur contenant de l'eau de baryte. Le contenu des absorbeurs est versé dans une fiole d'Erlenmeyer. On les rince à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de rinçage ne colorent plus la phénol-phtaléine. On ajoute 5 cm³ de solution de chlorure de baryum à 33 p. 100. On dose l'excès de soude par de l'acide chlorhydrique 0,2N en présence de phénol-phthaléine.

On fait un dosage témoin avec 35 cm³ de solution de soude 0,2N, 5 cm³ de solution de chlorure de baryum et une quantité d'eau distillée approximativement égale à celle employée pour le rinçage des absorbeurs. On dose la soude à l'acide chlorhydrique 0,2N. Soit a le nombre de cm³ d'acide 0,2N employé pour le témoin, et b le nombre de cm³ employés pour le dosage de la soude des absorbeurs; $a-b$ est, en cm³ de solution 0,1M, la quantité d'acide carbonique fixé.

Un cm³ d'acide lactique 0,1M devrait donner 1 cm³ d'acide carbonique 0,1M.

Deux expériences nous ont donné : l'une, 12 cm³ 88 d'acide carbonique 0,1M fixé, soit 1 cm³ 07 par cm³ d'acide lactique 0,1N; l'autre 13,16 soit 1 cm³ 09 par cm³ d'acide.

Les erreurs par excès sont dues à l'oxydation simultanée de l'aldéhyde éthylique. Celle-ci dégage également, comme nous le verrons, de l'acide carbonique au cours de son oxydation par l'acide périodique.

Remarque.

Pour le second essai nous n'avons pas fait le dosage le même jour que l'oxydation. L'appareil était resté en place toute la nuit. Le lendemain en vérifiant si tout le gaz carbonique était absorbé

nous avons constaté qu'il en restait un peu dans l'appareil, bien que, la veille nous avions fait un balayage d'une heure et demie. Nous avons alors encore balayé pendant une heure. Cet acide carbonique paraît provenir de l'oxydation à froid de l'aldéhyde et explique le résultat plus élevé dans le second dosage.

D. — Dosage de l'aldéhyde éthylique.

Nous avons d'abord dosé l'acétaldéhyde dans le mélange d'acide lactique et d'acide periodique après oxydation.

Nous avons utilisé pour ces dosages soit la méthode mercurimétrique de Bougault et Gros, soit la méthode au cyanure de potassium, les deux méthodes nous ont donné des résultats comparables.

Méthode de Bougault et Gros (1). — Technique Fleury et Marque (10).

Bougault et Gros ont montré que l'aldéhyde éthylique comme l'aldéhyde formique, réduisait le réactif de Nessler à l'état de sels mercureux et de mercure. Le précipité peut être réoxydé et dissout par l'iode, la réaction est quantitative, une molécule d'iode correspond à une molécule d'aldéhyde.

Réactifs utilisés.

1) Solution mercurielle concentrée :

Chlorure mercurique	27 gr.
Iodure de potassium	72 gr.
Eau distillée Qs. p.	250 cm ³ .

2) Solution de soude à 30 p. 100.

3) Suspension de sulfate de Baryum à 20 p. 100.

4) Solution décimale d'iode.

5) Solution décimale d'hyposulfite de sodium.

6) Acide sulfurique à 20 p. 100 en volume.

Technique.

La solution d'aldéhyde à doser est additionnée de 10 cm³ de solution mercurielle concentrée et de 15 cm³ de solution de soude à 30 p. 100 et de 10 cm³ de suspension de sulfate de Baryum à 20 p. 100. On laisse déposer 2 heures. On acidifie par de l'acide sulfurique à 20 p. 100. On refroidit sous un courant d'eau et on ajoute 20 cm³ d'iode 0,1N.

On agite jusqu'à dissolution complète et on dose l'excès d'iode par l'hyposulfite de sodium 0,1N en présence d'empois d'amidon.

Lorsqu'on fait le dosage en présence de l'acide periodique ou de ses produits de réduction, on effectue d'abord le dosage de l'acide periodique en excès suivant la technique indiquée, puis on ajoute la solution mercurielle, la soude et le sulfate de Baryum, on laisse déposer 2 heures.

On sépare alors le précipité mercuriel de la solution surnageante car celle-ci contient des iodates et des iodures qui libéreraient de l'iode lorsqu'on acidifierait. On décante le liquide sur un filtre en verre d'Iéna G 4, recouvert d'une couche mince de sulfate de baryum précipité, on lave par décantation le précipité jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus d'iodates.

On réunit le mercure qui est passé sur le filtre au précipité et on achève le dosage comme précédemment.

Le lavage du précipité est assez long, aussi nous avons modifié la technique de la façon suivante.

Après dosage de l'acide periodique en excès et précipitation par le réactif mercuriel, on décante aussi complètement que possible le liquide surnageant le précipité sur un filtre G 4 recouvert de sulfate de baryum. Puis *sans laver*, on réunit le mercure déposé sur le filtre au précipité et on neutralise la soude restant par un courant de gaz carbonique en présence de phtaléine du phénol. La saturation demande quelques minutes.

On ajoute ensuite la solution d'iode 0,1N. La dissolution du mercure est beaucoup plus rapide que dans le cas précédent. On dose l'excès d'iode par une solution d'anhydride arsénieux 0,1N en présence d'un peu de bicarbonate de soude et d'empois d'amidon.

Cette technique beaucoup plus rapide donne les mêmes résultats que la précédente. Nous l'avons vérifié en dosant par les deux méthodes une solution d'aldéhyde formique en présence de periodate de sodium.

Calcul des résultats.

Soit n le nombre de cm^3 de solution d'hyposulfite de sodium 0,1N utilisés pour titrer l'excès d'iode, la quantité d'aldéhyde dosé est exprimée en cm^3 de solution 0,1M :

$$\frac{20 - n}{2}$$

Méthode au cyanure de potassium.

L'acide cyanhydrique en milieu bicarbonaté s'unit aux aldéhydes pour donner un nitrile alcool.



La réaction est quantitative dans le cas de l'aldéhyde formique et se prête au dosage de celui-ci.

Solutions employées.

- 1) Solution 0,05M de cyanure de potassium.
- 2) Solution de bicarbonate de soude à 5 p. 100.
- 3) Solution décimale d'iode.

Technique.

On ajoute à la solution à doser 20 cm³ de solution de cyanure de potassium 0,05M et 10 cm³ de solution bicarbonatée. On laisse réagir pendant une heure. On dose l'excès de cyanure par l'iode en évitant l'emploi d'empois d'amidon qui gêne la réaction de l'iode sur le cyanure.

La quantité d'aldéhyde de la prise d'essai est, en cm³ de solution 0,1M, $\frac{(20-n)}{2}$ si n est le nombre de cm³ de solution d'iode 0,1N utilisés.

Quand on cherche à étendre cette méthode à l'aldéhyde éthylique, on obtient des résultats un peu inconstants car le virage est très fugace et difficile à saisir. L'expérience nous a montré qu'il n'en est pas de même lorsqu'on opère sur des solutions complexes contenant les produits de réduction de l'acide periodique. On obtient un dosage encore plus net lorsqu'on refroidit à la glacière les mélanges avant de titrer l'excès de cyanure par l'iode.

Les résultats obtenus sont comparables à ceux que donne la méthode mercurimétrique, les deux chiffres ne diffèrent pas plus de 1 p. 100. Nous l'avons vérifié en dosant simultanément par les 2 méthodes une solution d'aldéhyde éthylique. La technique est alors la suivante :

Après avoir dosé l'excès d'acide periodique du mélange par l'anhydride arsénieux et l'iode, on ajoute 20 cm³ de solution de cyanure de potassium 0,05M et 10 cm³ de solution bicarbonatée. On laisse réagir pendant 10 heures. Parallèlement, on prépare un témoin avec la même quantité de periodate de sodium que dans le mélange, traité par l'anhydride arsénieux et l'iode; on ajoute au témoin 20 cm³ de cyanure 0,05M et 10 cm³ de solution de bicarbonate de soude.

Au moment du dosage, on refroidit par un court séjour à la glacière et on dose dans le témoin et le mélange l'excès de cyanure par l'iode décimale.

Si N est le nombre de cm³ de solution d'iode employé pour le témoin, n le nombre de cm³ employé pour le mélange, l'aldéhyde de la prise d'essai est, en cm³ de solution 0,1M :

$$\frac{N - n}{2}$$

Résultats obtenus.

Nous avons utilisé indifféremment l'une et l'autre méthode pour le dosage de l'acétaldéhyde dans les mélanges résultant de l'action de l'acide periodique sur l'acide lactique en tubes scellés à la température du bain d'eau bouillante. Lorsqu'une molécule d'acide lactique réduit une molécule d'acide periodique, nous n'avons jamais trouvé la valeur *théorique* correspondant à une molécule d'aldéhyde. Le déficit est de l'ordre de 20 à 30 p. 100, et il augmente lorsque le taux de l'oxydation dépasse largement celui de 1 atome d'oxygène par molécule d'acide lactique.

L'oxydation de l'acétaldéhyde, qui se poursuit concurremment avec celle de l'acide explique ce déficit.

Il faut donc pour avoir un dosage correct de l'aldéhyde formé, l'éliminer du milieu oxydant.

Pour réaliser cette élimination nous avons essayé :

- 1) La distillation dans le vide en utilisant la pipette de laboratoire de Gros.
- 2) L'entraînement par la vapeur dans un appareil de Pregl pour distillation d'ammoniaque.

Essais de dosage avec la pipette laboratoire de R. Gros.

Dans une fiole d'Erlenmeyer on introduit 3 cm³ de solution 0,1M d'acide lactique et 10 cm³ de solution de periodate de sodium 0,1M. On bouche avec un bouchon de caoutchouc percé d'un trou portant une pipette de Gros.

Dans la pipette on introduit 10 cm³ de solution mercurielle concentrée et 12 cm³ de lessive de soude pure. On fait le vide à la trompe. On chauffe pour accélérer la réaction.

Quand l'oxydation est terminée, on dose l'aldéhyde qui a distillé dans la pipette; on introduit quantitativement le contenu de la pipette dans une fiole, on acidifie par l'acide sulfurique et on termine le dosage suivant la technique précédemment décrite.

Nous avons effectué des essais en chauffant la fiole au bain d'eau bouillante pendant une heure et demie à deux heures. Les résultats sont variables, mais on a toujours un déficit en aldéhyde. La perte allait de 10 à 25 p. 100 de la quantité prévue. On observait qu'il restait de l'aldéhyde dans la fiole d'Erlenmeyer. L'élimination de l'aldéhyde se faisait donc de façon très incomplète.

Nous avons obtenu des résultats plus approchés en opérant à 52° et en prolongeant le chauffage pendant quatre jours. Pour 1cm³ de solution d'acide lactique 0,1M, on dose dans la pipette 0cm³ 94 de solution d'aldéhyde 0,1M. Ce chiffre est assez voisin du chiffre théorique.

Mais le temps prolongé du chauffage rend cette méthode peu praticable. Nous avons obtenu des résultats plus satisfaisants en employant l'entraînement par la vapeur d'eau, dans l'appareil de Pregl. Les dosages sont beaucoup plus aisés et rapides.

Dosage avec l'appareil de Pregl.

Le courant de vapeur d'eau entraîne rapidement l'aldéhyde et l'on évite ainsi toute oxydation de ce corps par l'acide periodique. La quantité d'aldéhyde trouvée est voisine de la quantité théorique, c'est-à-dire : une molécule d'acétaldéhyde par molécule d'acide lactique oxydé.

Technique.

Dans le matras de l'appareil on introduit :

Solution d'acide lactique 0,1M 5 cm³.

Solution de periodate de sodium 0,1M 30 cm³.

Solution d'acide sulfurique à 50 p. 100 4 cm³.

On fait passer un courant de vapeur d'eau, et on chauffe le matras. Le chauffage et le courant de vapeur doivent être réglés de telle sorte que le niveau de liquide dans le matras reste sensiblement constant. Le chauffage est poursuivi pendant une heure.

Le distillat est reçu dans une fiole d'Erlenmeyer contenant :

10 cm³ de solution mercurielle concentrée.

15 cm³ de lessive de soude.

5 cm³ de suspension de sulfate de Baryum à 20 p. 100.

Quand la distillation est terminée on dose l'aldéhyde par la méthode iodométrique.

Nous avons trouvé que pour 5 cm³ d'acide lactique 0,1M, il se formait 4 cm³ 92 d'aldéhyde éthylique 0,1M.

Pour une molécule d'acide on trouve donc 0,985 molécule d'aldéhyde, ce qui est très voisin de la théorie.

Les résultats obtenus nous ont conduit à utiliser l'appareil de Pregl pour le dosage de solutions pures d'acide lactique. La quantité d'aldéhyde distillée permet de calculer la quantité d'acide lactique de la prise d'essai (voir 4^e partie).

Conclusion.

L'acide lactique est oxydé par l'acide periodique. Cette réaction très lente à froid, est suffisamment rapide à la température du bain-marie bouillant pour que son étude qualitative et quantitative soit aisément réalisable. L'acide lactique est d'abord scindé en gaz carbonique et en acétaldéhyde; ce dernier s'oxyde à son tour : l'étude de son oxydation propre fait l'objet de la troisième partie.

Il a été possible de séparer les deux phases de la réaction et de doser l'acétaldéhyde formé en l'éliminant du milieu de la réaction par un courant de vapeur d'eau. Nous avons montré que la formation d'aldéhyde est quantitative.

DEUXIÈME PARTIE

ACTION DE L'ACIDE PERIODIQUE SUR L'ACÉTALDÉHYDE

L'action de l'acide periodique sur l'acide lactique nous a fait voir que l'aldéhyde serait susceptible de s'oxyder sous l'influence de ce réactif. Nous avons cru intéressant d'étudier d'une façon plus précise cette réaction, puisque dans ce cas il s'agit d'un corps ne possédant qu'une seule fonction contrairement aux corps à deux fonctions contiguës précédemment étudiés. Cette étude comprend trois parties. Dans la première nous étudions l'action globale de l'acide periodique sur l'acétaldéhyde en fonction de divers facteurs et en particulier de la température. Le deuxième chapitre est une étude des produits de décomposition de l'aldéhyde, produits qui ont été successivement caractérisés et si possible dosés. Nous avons enfin, dans le chapitre trois, recherché quelle était l'action de l'acide periodique sur ces produits de décomposition.

CHAPITRE PREMIER

Les facteurs de la réaction.

A. -- Oxydation à la température du laboratoire.

Nous avons fait réagir l'aldéhyde sur le periodate dans les proportions suivantes :

Solution d'acétaldéhyde 0,1M	2 cm ³ .
Solution de periodate de sodium 0,1M	5 cm ³ .
Eau distillée	3 cm ³ .

pendant cinq jours et 21 jours. La quantité d'oxygène consommée est très faible. Elle est pour molécule d'acétaldéhyde de 0,05 atome d'oxygène pour une oxydation de cinq jours et de 0,38 pour l'oxydation de 21 jours. On peut donc conclure à une oxydation de l'aldéhyde mais elle est extrêmement lente.

B. — Oxydation à la température de 37°.

Nous avons opéré dans les mêmes conditions que ci-dessus. Pour éviter toute perte d'aldéhyde nous avons introduit les mélanges dans des flacons à fermeture canette.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Durée de l'expérience	Atomes d'oxygène consommés par molécule d'aldéhyde
22 h.	0,30
46 h. 30	0,36
5 jours	0,80
6 —	0,85
9 —	1,08
18 —	1,42

L'oxydation est importante, mais encore assez lente. Il est nécessaire pour qu'on puisse connaître la limite de l'oxydation d'opérer à la température du bain-marie bouillant.

C. — Oxydation à la température du bain d'eau bouillante.

Nous avons fait à cette température deux séries d'expériences.

La première a été effectuée dans les mêmes conditions de concentrations que les précédentes ; dans la seconde on a diminué la concentration en aldéhyde. Dans les deux cas on a utilisé, comme pour l'acide lactique des tubes ou des ampoules scellées et l'on a fait chaque fois deux dosages.

1^{re} série d'expérience : Composition du mélange :

Solution d'aldéhyde 0,1M	2 cm ³ .
Solution de periodate de sodium 0,1M	5 cm ³ .
Eau distillée	3 cm ³ .

Les résultats sont résumés ci-dessous.

Durée de chauffage	Atomes d'oxygène fixés par molécule d'aldéhyde
1 h.	0,16
2 h.	0,39
4 h. 30	0,81
6 h.	1,06
7 h. 30	1,20
13 h. 30	1,90

Si l'on essaie de prolonger le chauffage pendant 24 heures, on observe qu'il s'est fait dans l'ampoule un dégagement d'iode. Tout le periodate de sodium a été réduit et il y a également réduction de l'iodate de sodium formé.

L'aldéhyde peut donc consommer plus de deux atomes d'oxygène par molécule. C'est ce qui nous a conduit à faire une deuxième série d'expériences avec des concentrations plus faibles en aldéhyde.

Deuxième série d'expériences.

Elle comprend des essais en milieu faiblement acide : mélange A et des essais en milieu fortement acide : mélange B, comme nous l'avons fait pour l'acide lactique.

Composition du mélange A.

Solution d'aldéhyde $1 \text{ cm}^3 = 0 \text{ cm}^3 525$ ou $0 \text{ cm}^3 64$ de solution 0,1M.

Solution de periodate de sodium 0,1M 5 cm^3 .

Eau distillée Qs p. 10 cm^3 .

Composition du mélange B.

Solution d'aldéhyde $1 \text{ cm}^3 = 0 \text{ cm}^3 525$ de solution 0,1M.

Solution de periodate de sodium 0,1M 5 cm^3 .

Solution d'acide sulfurique à 50 p. 100 1 cm^3 .

Eau distillée Qs p. 10 cm^3 .

L'acidité d'un tel mélange est comparable à celui d'une solution normale acide. Nous l'avons vérifié acidimétriquement.

Résultats obtenus.

Durée du chauffage	Cm ³ d'aldéhyde 0,1 M de 10 cm ³ de mélange	Cm ³ d'acide periodique 0,1 M consommés		Atomes d'oxygène consommés par molécule	
		Mélange A	Mélange B	Mélange A	Mélange B
15 min.	0,525	0,04	0,09	0,07	0,17
30 —	0,525	0,09	0,195	0,17	0,37
1 heure	0,525	0,10	0,36	0,19	0,67
2 —	0,525	0,15	0,68	0,29	1,27
3 —	0,525	0,25	1,4	0,48	2,66
6 —	0,525	1,21	1,47	2,3	2,79
24 —	0,525	1,59	1,81	2,91	3,44
2 jours	0,525	1,91	1,96	3,62	3,73
5 —	0,64	2,4		3,75	
8 —	0,65	2,73		4,25	
15 —	0,64	2,87		4,48	
24 —	0,64	3,14		4,90	

On constate que l'acétaldéhyde tend à consommer, au bout d'un temps d'oxydation relativement long, environ 5 atomes d'oxygène par molécule ce qui correspond à sa transformation en acide carbonique et en eau.



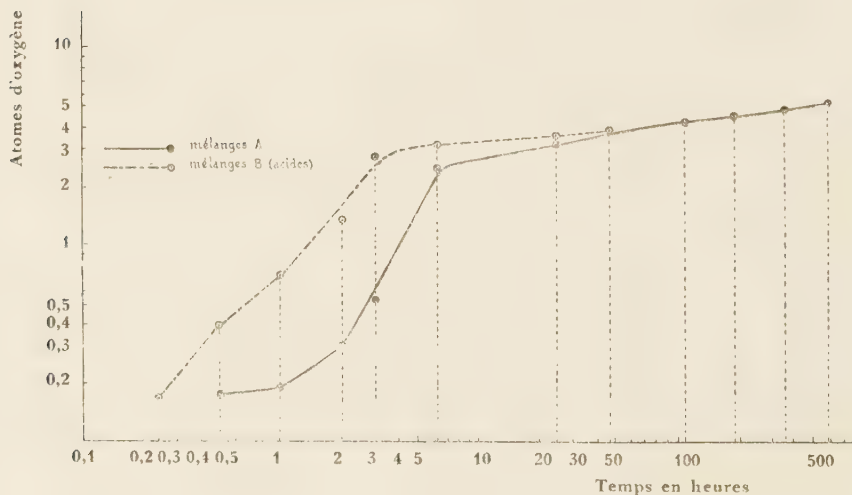
les faits concordent avec ceux observés dans l'oxydation de l'acide lactique, qui paraît également s'oxyder en gaz carbonique et en eau.

Remarque.

La vitesse de la réaction est dans le cas de l'acétaldéhyde influencée par les mêmes facteurs et de la même façon que dans le cas de l'acide lactique : elle augmente.

- 1) avec la température.
- 2) avec l'acidité du milieu.
- 3) quand on augmente le rapport acide periodique aldéhyde.

Nous avons construit des courbes se rapportant au tableau précédent en utilisant des coordonnées logarithmiques. Ces courbes donnant l'allure de la réaction. On observe les mêmes faits que pour l'acide lactique, mais décalés, et plus marqués, c'est-à-dire une vitesse très grande jusqu'à trois atomes d'oxygène, puis un ralentissement considérable de la réaction. Il est à remarquer que la courbe de l'acide lactique nous avait montré une réaction rapide entre 1 et 4 atomes d'oxygène.



CHAPITRE II

Etude des produits de dégradation.

En même temps que, dans les expériences d'oxydation, nous dosons l'acide periodique réduit, nous avons suivi la variation du pouvoir mercurico-réducteur, qui nous renseignait sur la concentration des mélanges en substances aldéhydiques. Les mesures du pouvoir mercurico-réducteur furent faites en même temps que les dosages des aldéhydes par le méthode du cyanure de potassium. D'autre part, nous avons dosé l'acidité des mélanges suivant la technique indiquée par Malaprade (15). Le dosage se fait avec de la soude normale dixième, en présence de phtaléine du thymol. Cet indicateur donne des virages plus nets que la phtaléine du phénol, lorsqu'on opère en présence d'acide periodique ou de ses produits de réduction.

Par dosage de l'acidité des mélanges aldéhyde, periodate de sodium, avant et après l'oxydation, on peut, connaissant la quantité d'acide periodique réduit, savoir si des composés acides ont pris naissance au cours de l'oxydation et la quantité de composés acides formés. En effet, en présence de la thymol phtaléine, l'acide periodique se comporte comme un acide divalent. Par réduction il donne de l'acide iodique monovalent. Un cm^3 de solution 0,1M d'acide periodique est neutralisé par deux cm^3 de solution de soude 0,1N; il donne 1 cm^3 de solution 0,1M d'acide iodique qui ne demande qu'un cm^3 de soude 0,1N pour sa neutralisation.

Si a est le nombre de cm^3 de soude 0,1N nécessaire pour neutraliser le mélange avant l'oxydation, et qu'au cours de celle-ci il soit disparu n cm^3 d'acide periodique 0,1M, la quantité théorique de soude 0,1N à utiliser pour saturer le mélange après oxydation sera $(a-n)$ cm^3 . Si l'on fait directement ce dosage et si le chiffre b trouvé de soude 0,1N est supérieur à $(a-n)$, il s'est formé des composés acides. La quantité de composés acides formés est, exprimée en cm^3 de solution 0,1N :

$$X = b - (a-n).$$

Ces diverses mesures nous ont permis les constatations suivantes :

1 — Le pouvoir mercurico-réducteur tend à baisser. Si l'on exprime en acétaldéhyde cette diminution on voit qu'il disparaît moins d'acétaldéhyde qu'il n'y a d'acide periodique réduit. On observe même au début une légère augmentation. Cela peut être dû à la formation de peroxdes réduisant le réactif mercuriel, car on

n'observe pas cet accroissement lorsqu'on dose l'aldéhyde par la méthode du cyanure de potassium.

2 — Il se forme des produits acides.

Les résultats sont exprimés dans le tableau suivant. Tous les chiffres donnés sont rapportés à la molécule d'aldéhyde. Ils ont trait à des expériences effectuées en ampoules scellées à la température du bain-marie bouillant.

Durée de l'oxydation	Atome d'O consommé	Molécule d'acide monobasique formé	Variation de l'aldéhyde en molécule	
			Dosée au mercure	Dosée au cyanure
1 heure	0,16	0,06	+ 0,10	— 0,03
2 heures	0,30	0,22	+ 0,10	— 0
4 h. 30	0,81	0,28	— 0	— 0,10
6 h.	1,06	0,42	— 0,12	— 0,15
7 h. 30	1,20	0,56	— 0,16	— 0,16
13 h. 30	1,90	0,98	— 0,30	— 0,35

L'examen de ces chiffres montre qu'il doit se former pendant l'oxydation un composé acide; il faut admettre également la formation d'un produit aldéhydique qui viendrait compenser plus ou moins complètement l'aldéhyde transformé en acide, puisque pour 0,98 molécule d'acide formé il n'a disparu au total que 0,31 molécule d'aldéhyde.

Nous avons caractérisé ces deux composés.

A. — Caractérisation du composé aldéhydique.

Nous avons employé comme dans le cas de l'acide lactique, le dimédon pour cette caractérisation.

Pour cela on chauffe au bain-marie en tubes scellés et pendant des temps variables un mélange.

Solution d'aldéhyde 0,1M 2 cm³

Solution de periodate de sodium 0,1M 5 cm³.

Après chauffage on verse le contenu du tube dans une fiole et on neutralise par de la soude normale dixième exactement.

On ajoute 15 cm³ de solution d'anhydride arsénieux 0,1N et 1 cm³ d'iode de potassium à 20 p. 100. Au bout de 10 minutes on dose à l'iode 0,1N.

On verse alors dans le mélange 25 cm³ de solution de dimédon à 0,4 p. 100. On laisse précipiter pendant cinq heures. Le précipité est recueilli, lavé, séché et pesé.

On prend le point de fusion au bloc Maquenne.

Au début de l'oxydation, le précipité obtenu est peu abondant. Il est impossible de le recueillir et d'en prendre le point de fusion. Après un chauffage de 4 heures et demie, ce qui correspond à une

oxydation telle qu'une molécule d'aldéhyde a fixé 0 atome 81 d'oxygène, on isole un produit fondant à 183°. Il semble que ce soit un mélange de combinaison de dimédon acétaldéhyde, et de dimédon formaldéhyde. Cette dernière fond à 187°, tandis que le première fond à 139-140°. La combinaison dimédon acétaldéhyde semble diminuer, ce qui s'explique en partie par le fait que le composé de l'acétaldéhyde se forme difficilement et incomplètement.

Au bout d'un chauffage de 13 h. 30, l'aldéhyde a consommé 1,90 atome d'oxygène, le précipité obtenu fond à 187° en même temps qu'un produit témoin obtenu en précipitant une solution de formaldéhyde par le dimédon. Le poids du précipité formé correspond à 0,55 molécule de formaldéhyde par molécule d'aldéhyde, une molécule gramme d'aldéhyde formique correspondant à 292 gr. de combinaison dimédon formaldéhyde.

La formation d'aldéhyde formique explique la variation anormale de la teneur en aldéhyde des mélanges après oxydation.

B. — Caractérisation du composé acide.

En cherchant à nous représenter le mécanisme de l'oxydation de l'acétaldéhyde par l'acide periodique, et la formation à partir de ce corps d'aldéhyde formique et d'un acide, nous avons été conduit à supposer que dans une première phase il y avait rupture de la liaison carbonée et oxydation simultanée des deux chaînons séparés, le reste méthyle donnant de l'alcool méthylique et le reste aldéhydique de l'acide formique.

On aurait en supposant que l'aldéhyde réagit sous forme d'hydrate :



L'acide dont on a observé la formation serait donc de l'acide formique.

Nous l'avons caractérisé de façon précise, après l'avoir extrait d'un mélange résultant de l'oxydation de l'aldéhyde.

Ce mélange était composé :

Solution d'aldéhyde 0,1M	50 cm ³ .
Solution de periodate de sodium 0,1M	50 cm ³ .

On chauffe pendant cinq heures au bain-marie en ampoules scellées.

On dose sur 5 cm³ de mélange chauffé (qui représentent initialement 2 cm³ 5 de solution d'aldéhyde 0,1M et 2 cm³ 5 de solution de periodate de sodium 0,2M soit 5 cm³ de solution de periodate 0,1M, l'acide periodique réduit. On trouve qu'un cm³ de solution 0,1M d'acétaldéhyde a réduit 1 cm³ 85 de solution d'acide periodique 0,1M.

Le reste du mélange est introduit dans le matras d'un appareil de Pregl et on distille avec un courant de vapeur d'eau pendant une heure. Le distillat ainsi obtenu est neutralisé par du carbonate de calcium en excès. On évapore à sec au bain-marie. Le résidu est

repris par quelques centimètres cubes d'eau distillée. On filtre et on caractérise dans le filtrat les formiates par les réactions suivantes :

1) Le filtrat précipite à froid le nitrate d'argent et le précipité est réduit à chaud.

2) A 5 cm³ de filtrat on ajoute cinq gouttes de bleu de méthylène à 1 p. 5.000. On porte à ébullition et aussitôt après on ajoute 5 gouttes de bisulfite de soude à 36° B. On observe que le mélange se décolore, ce qui est caractéristique de l'acide formique (Denigès) (2).

3) Dans un tube à essai on introduit 1 cm³ de solution saturée d'acétate de sodium, 1 cm³ de sublimé à 1,5 p. 100 et 2 cm³ de filtrat. On porte au bain-marie 10 minutes. On obtient un précipité que l'on examine au microscope : il se présente sous forme de cristallites en croix comparables aux cristaux obtenus à partir d'une solution d'acide formique (Denigès).

L'ensemble de ces réactions permet de conclure à la formation d'acide formique dans la réaction.

C. — Caractérisation de l'alcool méthylique.

Nous l'avons comme l'acide formique, caractérisé après l'avoir extrait par distillation des mélanges complexes obtenus dans lesquels nous avons au préalable éliminé des aldéhydes par le réactif iodomercureux.

Sur le distillat, nous avons identifié l'alcool :

1) par la modification de la tension superficielle.

2) par la réaction de Denigès, oxydation en aldéhyde et recoloration de la fuschine bisulfutée.

3) par l'oxydation en aldéhyde formique que l'on précipite par le dimédon.

Dans une ampoule scellée on introduit :

Solution d'aldéhyde 0,1M 50 cm³.

Solution de periodate de sodium 0,2M 50 cm³.

On scelle, on chauffe au bain-marie pendant vingt heures environ. Il se forme de l'iode, tout l'acide periodique a donc disparu. On neutralise le contenu de l'ampoule par du bicarbonate de soude et on sature l'iode dégagé par l'anhydride arsénieux en léger excès. On neutralise l'excès d'anhydride arsénieux par une solution d'iode jusqu'à légère teinte jaune pâle.

On oxyde les aldéhydes par :

Réactif mercurique concentré 40 cm³.

Lessive de soude 60 cm³.

On laisse déposer pendant vingt-quatre heures. On décante le liquide surnageant et on l'introduit dans un ballon surmonté d'une colonne à rectifier de Vigreux. On distille environ 100 cm³. Le distillat qui contient l'alcool méthylique est en général souillé de sels mercuriels qui gênent pour la caractérisation. On le traite par un

peu de cuivre en poudre qui fixe le mercure. On laisse en contact vingt-quatre heures. On distille en rectifiant avec une colonne de Vigreux et on recueille les 10 à 15 premiers cm^3 de distillat. C'est dans celui-ci que l'on effectue la caractérisation de l'alcool méthylique.

1) Le distillat a une tension superficielle inférieure à celle de l'eau distillée. En comptant le nombre de gouttes que l'on obtient avec une pipette de 5 cm^3 on trouve : pour l'eau distillée 85 gouttes, et pour le distillat, 90 gouttes. Nous avons vérifié qu'une solution 0,1M d'alcool méthylique donne 88 gouttes dans ces conditions.

Le distillat contient donc une substance abaissant de façon appréciable la tension superficielle de l'eau.

2) On fait sur le distillat la réaction indiquée par Denigès pour l'identification de l'alcool méthylique :

Trois cm^3 de distillat sont additionnés de 0 cm^3 25 d'acide sulfurique pur, 0 cm^3 1 d'alcool à 95° et de 1 cm^3 de solution de permanganate de potassium à 5 p. 100. On laisse réagir pendant deux à trois minutes. On introduit 1 cm^3 d'acide oxalique à 8 p. 100 et quand le mélange a pris une teinte madère, 1 cm^3 d'acide sulfurique pur, puis aussitôt 5 cm^3 de fuschine bisulfitée. Il se développe lentement une coloration violette due à la formation d'aldéhyde formique par oxydation de l'alcool méthylique par le permanganate. (Denigès) (2).

Nous avons vérifié que la teinte obtenue n'était pas due à de la formaldéhyde préexistant dans le distillat, en faisant une réaction témoin sur le distillat non oxydé.

Dans un tube à essai on introduit successivement : 0 cm^3 1 d'alcool à 95°, 0 cm^3 2 d'acide sulfurique pur, 1 cm^3 de permanganate à 5 p. 100. Après deux ou trois minutes d'oxydation on ajoute comme ci-dessus l'acide oxalique et l'acide sulfurique, puis 3 cm^3 de distillat et 5 cm^3 de fuschine bisulfitée. On n'observe pas de coloration, même après plusieurs heures. L'aldéhyde formique ne préexistait donc pas dans le distillat.

3) Pour compléter cette caractérisation, nous avons traité le distillat par le mélange chromique, isolé par distillation le formaldéhyde obtenu et identifié celui-ci par sa combinaison avec le dimédon.

A 8 à 10 cm^3 de distillat on ajoute 1 cm^3 d'acide sulfurique pur et quelques centigrammes de bichromate de potassium, on laisse réagir une demi-heure. On distille presque à sec, on ajoute au distillat 20 cm^3 de solution de dimédon à 0,4 p. 100 et on abandonne 24 heures. Il se forme lentement un léger précipité que l'on recueille, lave et sèche. On en prend le point de fusion au bloc Maquenne en opérant comparativement avec un produit témoin. Les deux corps fondent en même temps à 186-187°.

Il se forme donc bien, ainsi que nous l'avons supposé, de l'alcool méthylique dans l'oxydation de l'aldéhyde.

CHAPITRE III

Etude de l'action de l'acide periodique sur les produits d'oxydation de l'acétaldéhyde.

Pour expliquer d'une part la formation d'aldéhyde formique et d'autre part la grande quantité d'oxygène consommé par l'aldéhyde, il faut supposer que l'acide periodique oxyde également les produits de décomposition et en particulier qu'il transforme l'alcool méthylique en formaldéhyde. Nous avons donc étudié sommairement l'action du periodate de sodium sur l'alcool méthylique, sur l'aldéhyde formique et sur l'acide formique.

A. — Action de l'acide periodique sur l'acide formique.

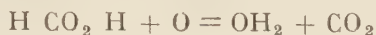
On chauffe en tubes scellés pendant 24 heures le mélange ainsi composé :

Solution d'acide formique 0,1M	2 cm ³ .
Solution de periodate de sodium 0,1M	5 cm ³ .
Eau distillée	Qs pour 10 cm ³ .

On dose l'acidité initiale de ce mélange par de soude 0,1N en présence de thymolphthaléine. Il faut 12 cm³ 10 de soude pour la neutralisation. On chauffe 24 heures. Après refroidissement on porte quelques minutes à ébullition sous vide pour chasser le gaz carbonique qui a pu se former et on dose à la soude dans les mêmes conditions. Il faut 9 cm³ 85 de soude 0,1N. D'autre part, par le dosage de l'acide periodique en excès, on trouve que l'acide formique a réduit 1 cm³ 10 d'acide 0,1M soit pour 1 cm³ d'acide formique 0,1M, 0 cm³ 55 d'acide periodique 0,1M. Comme nous l'avons expliqué plus haut, on calcule que la réduction de l'acide periodique en acide iodique s'accompagne d'une diminution d'acidité correspondante à 1 cm³ 10 de soude 0,1N. Or la baisse d'acidité constatée est de (12,10 — 9,85) = 2,25 cm³. La différence entre le chiffre trouvé 1,10 cm³ et le chiffre calculé 2,25 cm³ soit 1,15 cm³ est égale à la quantité d'acide formique disparu, telle que la donne la quantité d'acide periodique consommé.

On constate par ailleurs qu'il se forme du gaz carbonique dans l'oxydation de l'acide formique.

Il s'oxyde donc suivant l'équation :



B. — Action de l'acide periodique sur l'aldéhyde formique.

Lorsqu'on essaie de faire réagir à froid le periodate de sodium sur le formaldéhyde, on n'observe pas d'oxydation même après plusieurs jours.

A la température de 37° il y a une attaque très légère, après 20 jours, une molécule de méthanal consomme 0 atome 10 d'oxygène.

Il faut donc pour pouvoir étudier cette réaction, opérer au bain-marie bouillant et en ampoules scellées.

Les essais ont porté sur deux séries de mélanges dans lesquels on a fait varier le rapport méthanal, acide periodique. Ce sont les mélanges A et les mélanges B.

Mélange A : Solution de formaldéhyde 0,1M	2 cm ³ .
Solution de periodate de sodium 0,1M	5 cm ³ .
Eau distillée	3 cm ³ .
Mélange A : Solution de formaldéhyde 0,1M	1 cm ³ .
Solution de periodate de sodium 0,1M	5 cm ³ .
Eau distillée	4 cm ³ .

Résultats obtenus.

Durée du chauffage	Atome d'oxygène consommé par molécule	
	Mélange A	Mélange B
2 heures	0,12	
4 —	0,14	
7 —	0,16	
16 —	0,26	
24 —	0,35	0,54
2 jours	0,54	0,83
3 —	—	1,37
4 —	—	1,71
6 —	—	1,72

L'oxydation est ici beaucoup plus lente que dans le cas de l'aldéhyde éthylique, ce qui expliquerait le ralentissement de l'oxydation de celui-ci quand la réaction a atteint le stade pour lequel une molécule d'aldéhyde a fixé 3 atomes d'oxygène. Elle est comme pour l'aldéhyde éthylique, accélérée lorsqu'on diminue le rapport formaldéhyde, acide periodique.

Le formaldéhyde tend à consommer deux atomes d'oxygène, ce qui doit le transformer en acide carbonique et en eau. La réaction se fait probablement en deux temps :

- 1) Transformation du formaldéhyde en acide formique.
- 2) Oxydation propre de cet acide.

Pour appuyer cette hypothèse, nous avons dans les expériences faites avec les mélanges B, dosé :

1) L'aldéhyde formique non oxydé par la méthode au cyanure de potassium.

2) La variation d'acidité par oxydation.

Les derniers dosages nous ont montré qu'il s'est formé un composé acide, vraisemblablement l'acide formique. Mais on constate que lorsqu'il disparaît au cours de la réaction n cm³ d'acide périodique 0,1M, il ne se forme pas n cm³ d'acide formique 0,1M, mais une quantité inférieure. Il y a donc oxydation simultanée de l'acide formé.

Si l'on constate qu'après oxydation, il a disparu a cm³ d'aldéhyde 0,1M et qu'il s'est formé seulement b cm³ d'acide formique 0,1M, la quantité $(a-b)$ est égale au nombre de cm³ d'acide formique 0,1M oxydé. L'oxydation de cet acide a nécessité $(a-b)$ cm³ d'acide périodique 0,1M. D'autre part, la quantité globale d'acide périodique disparu est la somme de l'acide périodique utilisé pour transformer l'aldéhyde en acide (a), et celui utilisé pour transformer l'acide en gaz carbonique et eau ($a-b$); on doit donc avoir la relation :

$$N = a + (a-b) = 2a-b.$$

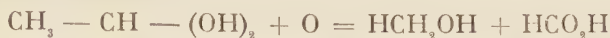
C'est précisément ce que nous avons observé, les résultats de ces derniers dosages sont résumés dans le tableau suivant. Les dosages d'acidité ont été faits après avoir éliminé le gaz carbonique par ébullition sous vide.

Temps d'oxydat.	cm ³ d'aldéhyde 0,1M _i pour 10 cm ³ mélange	cm ³ d'aldéhyde 0,1M disparu " a "	cm ³ d'acide 0,1M formé " b "	Acide périodique consommé 0,1M	
				Trouvé " N "	calculé (2a — b)
0	1	0	0	0	0
24 h.	0,62	0,38	0,26	0,54	0,50
48 h.	0,43	0,57	0,26	0,83	0,89
72 h.	0,19	0,82	0,29	1,37	1,35
96 h.	0,06	0,94	0,15	1,71	1,73
144 h.	0,05	0,95	0,20	1,72	1,70

Nous voyons donc que l'acide périodique oxyde l'aldéhyde formique d'abord en acide formique puis en acide carbonique et en eau.

Remarque.

On pourrait supposer que l'acide formique caractérisé dans l'oxydation de l'aldéhyde provient de l'oxydation de la formaldéhyde et non de la réaction



mais on remarque qu'il se forme de l'acide formique dès le début de l'oxydation de l'acétaldéhyde alors qu'on ne peut pas dans le mélange déceler l'aldéhyde formique par le dimédon.

C.— Action de l'acide periodique sur l'alcool méthylique.

Il importe de savoir si l'acide periodique est susceptible d'oxyder cet alcool en le transformant en aldéhyde formique. A froid, l'alcool méthylique ne réagit pas d'une façon sensible sur l'acide periodique même si l'on prolonge l'expérience pendant plusieurs jours.

A la température de 37°, au contraire, il y a réduction de l'acide periodique; celle-ci est extrêmement lente, mais nette : 1 cm³ de solution d'alcool méthylique 0,1M consomme :

en 22 heures : 0 cm³ 03 de solution d'acide periodique 0,1M,

en 4 jours : 0 cm³ 10,

en 10 jours : 0 cm³ 14.

Pour avoir une oxydation suffisamment importante nous permettant de connaître les produits formés dans l'oxydation, nous avons opéré au bain-marie bouillant.

Dans une ampoule on introduit :

Solution d'alcool méthylique 20 cm³ = 19 cm³ 24 de solution 0,1M.

Solution de periodate de sodium 0,1M 50 cm³.

Eau distillée Qs. pour 100 cm³.

10 cm³ de ce mélange représentent 5 cm³ de solution de periodate 0,1M et 1 cm³ 924 de solution de méthanol 0,1M. On scelle l'ampoule et on chauffe pendant 24 heures. On dose sur des fractions de 10 cm³.

1) l'acide periodique consommé.

2) l'aldéhyde formique qui a pris naissance à la fois par le dimédon et par le cyanure de potassium.

3) la variation d'acidité après avoir fait bouillir le mélange quelques minutes sous vide.

On trouve :

	Pour 1 cm ³ 924 d'alcool 0,1M	Pour 1 cm ³ d'alcool 0,1M
cm ³ d'acide periodique 0,1M consommé.	1,035	0,54
Baisse d'acidité exprimée en cm ³ d'acide 0,1M	0,874	
cm ³ d'acide 0,1M formé	0,161	0,088
cm ³ de méthanal formé dosé au cyanure	0,48	0,24
Poids du précipité de dimédon tf : 186-187°	13 mmg	
Correspondant à aldéhyde 0,1M	0,445	0,23

L'alcool méthylique s'oxyde en donnant de l'aldéhyde formique. Celui-ci comme nous l'avons montré réagit à son tour, se transforme en acide formique. L'oxydation de l'alcool méthylique est plus rapide que celle du formaldéhyde. Celui-ci en 24 heures ne consomme par molécule que 0,35 atome d'oxygène.

Conclusions.

Nous avons établi que l'acide periodique oxydait l'aldéhyde. Cette oxydation est très lente à froid et ne se fait bien qu'au bain-marie bouillant.

Dans une première phase de la réaction il y a rupture de la liaison carbonée et formation d'acide formique et d'alcool méthylique que nous avons caractérisés.

Puis, à cette réaction se superposent les réactions propres de ces deux corps, l'alcool méthylique donnant de l'aldéhyde formique qui se transforme en acide formique, celui-ci donnant du gaz carbonique et de l'eau.

TROISIÈME PARTIE

ACTION DE L'ACIDE PERIODIQUE SUR L'ACIDE PYRUVIQUE.

Les rapports à la fois chimiques et biochimiques de l'acide pyruvique avec l'acide lactique nous ont amenés à étudier l'action de l'acide periodique sur l'acide pyruvique. Nous avons suivi une marche parallèle à celle de nos recherches sur l'acide lactique.

Après avoir examiné dans le chapitre I les divers facteurs agissant sur la vitesse d'oxydation et déterminé la réaction globale, nous avons ensuite caractérisé et dosé les produits de cette réaction de façon à établir son équation.

CHAPITRE I

Les facteurs de la réaction.

Produit utilisé.

Les essais ont porté sur du pyruvate de sodium « Roche ». Ce sel cristallisé incolore est anhydre, après séjour de deux heures à l'étuve à 100° il ne perd pas de poids.

Il donne la réaction de Simon :

1 cm³ de solution de pyruvate de sodium à 1 p. 100 acidifié par 1 cm³ 5 d'acide acétique à 40 p. 100, puis additionné de 3 cm³ de solution fraîche de nitro prussiate de sodium à 1 p. 100 et 2 cm³ 5 d'ammoniaque au demi donne une coloration bleue caractéristique de l'acide pyruvique et des pyruvates.

La teneur théorique en sodium est de 20,9 p. 100.

Le dosage étant fait suivant la technique habituelle par calcination et transformation du carbonate obtenu en sulfate de sodium anhydre, que l'on pèse,

la teneur ainsi trouvée est de 20,52 p. 100.

Etude de l'influence de la température.

A. — Oxydation à la température du laboratoire.

L'étude de l'oxydation à la température ordinaire porte sur les mélanges ainsi composés :

Solution de pyruvate de sodium 0,1M	2 cm ³ .
Solution de periodate de sodium 0,1M	5 cm ³ .
Eau distillée	3 cm ³ .

On dose comme dans le cas de l'acide lactique l'acide periodique qui n'a pas réagi par l'anhydride arsénieux et l'iode en même temps que l'acide periodique d'un témoin et on en déduit la quantité d'oxygène consommé.

Les dosages sont toujours faits en double, les chiffres du tableau suivant sont la moyenne de 2 résultats qui concordent à 0,5 p. 100 près.

Durée de l'oxydation	Cm ³ de periodate de sodium 0,1M réduit	Atomes d'oxygène consommé par molécule
2 heures	0,756	0,38
6 —	1,36	0,68
24 —	1,94	0,97
48 —	2,03	1,02

On voit que l'acide pyruvique réduit très nettement l'acide periodique. La réaction est très rapide au début, mais se ralentit considérablement. Elle est beaucoup plus rapide que dans le cas de l'acide lactique. Voici les résultats obtenus dans les mêmes conditions avec le pyruvate de sodium et l'acide lactique.

Durée de l'oxydation	Atomes d'oxygène consommés par molécule	
	Acide lactique	Pyruvate de sodium
2 heures	0,0	0,38
24 —		0,97
25 —	0,127	
46 —	0,17	
48 —		1,02

B. — Oxydation à la température de 37°.

On utilise les mêmes mélanges que précédemment que l'on porte pendant des temps variables à l'étuve à 37°. On observe une réaction du même ordre mais beaucoup plus rapide.

Durée de l'expérience	Cm ³ de periodate 0,1M consommés	Atomes d'oxygène consommés p. molécule
2 heures	1,46	0,73
6 —	1,95	0,98
24 —	2,04	1,02

C. — Oxydation à la température du bain-marie bouillant.

On introduit dans des fioles d'Erlenmeyer de 60 cm³ :

Solution de pyruvate de sodium 0,1M 2 cm³.

Solution de periodate de sodium 0,1M 5 cm³.

Eau distillée 3 cm³.

On bouche avec un bouchon muni d'un tube de verre de 40 cm³ environ qui sert de réfrigérant. On chauffe au bain-marie bouillant, on dose après avoir refroidi sous un courant d'eau. Dans ces conditions la réaction est extrêmement rapide, elle est pratiquement terminée au bout d'une demi-heure.

Durée de l'expérience	Cm ³ de periodate 0,1M consommés	Atomes d'oxygène consommés par molécule de pyruvate
15 min.	1,70	0,85
30 —	2,03	1,015
1 heure	2,03	1,015
3 h. 30	2,05	1,025

La réaction semble s'arrêter lorsque le pyruvate de sodium a consommé 1 atome d'oxygène par molécule. La légère augmentation observée au bout de 3 heures 30 de chauffage est due à une décomposition du periodate de sodium par la chaleur, les témoins de ces expériences n'ayant pas été chauffés. Dans les essais ultérieurs pour les chauffages dont la durée dépasse une heure, nous avons fait un dosage témoin avec une solution de periodate de sodium maintenue au bain-marie pendant le même temps que les mélanges à étudier.

L'influence de la température apparaît donc clairement dans les essais résumés ci-dessus. L'élévation de température augmente d'une façon considérable la vitesse de l'oxydation.

II. — Influence de la réaction du milieu.

Nous avons observé dans le cas de l'acide lactique et de l'acétaldéhyde que lorsqu'on augmentait l'acidité du milieu, la vitesse de l'oxydation était sensiblement accrue surtout en certains points de la courbe. Il n'en est pas de même pour l'acide pyruvique ainsi

que le montrent les expériences suivantes faites avec deux séries de mélanges dont l'un a été acidifié par de l'acide sulfurique à 50 p. 100 de façon à avoir une acidité voisine de la normale.

Mélange A : Solution de periodate de sodium 0,1M 5 cm³.
 Solution de pyruvate de sodium 0,1M 2 cm³.
 Eau distillée Qs. pour 10 cm³,

Mélange B : Solution de pyruvate de sodium 0,1M 2 cm³.
 Solution de periodate de sodium 0,1M 5 cm³.
 Acide sulfurique à 50 p. 100 1 cm³.
 Eau distillée Qs. pour 10 cm³.

Une série d'expériences a été faite à la température du laboratoire, d'autres à la température de 37°. Nous avons fait également une expérience à la température du bain-marie bouillant.

Durée de l'expér.	Atomes d'oxygène consommés par molécule d'acide periodique					
	Température ordinaire		Etuve à 37°		Bain-marie bouillant	
	Mélange A	Mélange B	Mélange A	Mélange B	Mélange A	Mélange B
10 min.					0,615	0,515
2 h.	0,375	0,15	0,73	0,535		
6 h.	0,625	0,20	0,96	0,65		
20 h.	0,90	0,31	0,99	0,91		

Les résultats obtenus sont donc différents de ceux observés pour l'acide lactique; la diminution de vitesse est considérable à la température ordinaire, elle est moins nette pour les expériences faites au bain-marie bouillant.

Nous avons pensé qu'en neutralisant ou même en alcalinisant le milieu nous pourrions accroître la vitesse de réaction et nous avons fait des expériences en milieu neutre et en milieu bicarbonaté.

Essais en milieux neutres.

Composition des mélanges :

Mélange A : les mêmes que ci-dessus.

Mélange B : Solution de pyruvate de sodium 0,1M 2 cm³.
 Solution de periodate de sodium 0,1M 5 cm³.
 Solution de soude 0,5N : Q. S. pour neutralisation exacte à la thymolphthaléine.
 Eau distillée pour compléter à 10 cm³.

On opère à la température ordinaire et à celle de l'étuve à 37°.

Résultats obtenus.

Durée de l'expérience	Atome d'oxygène consommé par molécule de pyruvate de sodium			
	Température ordinaire		Température de l'étuve à 37°	
	Mélange A	Mélange B	Mélange A	Mélange B
2 heures	0,30	0,14	0,515	0,22
6 —	0,585	0,193	0,88	0,35

Essais en milieux bicarbonatés.

Composition des mélanges.

Mélanges A : les mêmes que ci-dessus, mais le volume est porté à 20 cm³ avec de l'eau distillée au lieu de 10 cm³.

Mélange B : Solution de pyruvate de sodium 0,1M 2 cm³.
 Solution de periodate de sodium 0,1M 5 cm³.
 Bicarbonate de soude 1 gr.
 Eau distillée qs. pour 20 cm³.

Résultats obtenus.

Durée de l'expérience	Atome d'oxygène consommé par molécule de pyruvate de sodium			
	Température ordinaire		Température de l'étuve	
	Mélange A	Mélange B	Mélange A	Mélange B
1 heure	0,11	0,055	0,18	0,135
2 heures	0,20	0,11	0,37	0,30
3 h. 30	0,305	0,18	0,545	0,475

Conclusions.

De même qu'avec les milieux très acides on observe un ralentissement de la réaction lorsqu'on effectue l'oxydation en milieu neutre ou bicarbonaté. Il y aurait donc un optimum qui doit exister pour les mélanges légèrement acides comme ceux que l'on emploie généralement et dont l'acidité est de l'ordre de celle d'une solution acide normale dixième.

L'influence de la réaction du milieu est moins sensible à mesure que l'on opère à température plus élevée.

Il ne nous a pas été possible de réaliser les expériences en milieux neutralisés ou bicarbonatés à la température du bain-marie bouillant. On observe une précipitation du periodate de sodium et de plus pour les milieux bicarbonatés un dégagement de gaz carbonique provenant de la décomposition du bicarbonate.

III. — Influence de la concentration en pyruvate de sodium.

Dans les expériences précédentes on utilisait 5 cm³ de solution de periodate de sodium 0,1M et 2 cm³ de pyruvate de sodium 0,1M. Dans ces conditions au bain-marie bouillant, il y avait au bout d'une demi-heure 2 cm³ d'acide periodique consommé ce qui était le terme de l'oxydation. Il n'en est pas de même si l'on augmente la concentration des mélanges en pyruvate de sodium sans changer celle du periodate de sodium.

Nous l'avons observé avec les mélanges suivants :

Solution de pyruvate de sodium 0,1M	2 à 4 cm ³ .
Solution de periodate de sodium 0,1M	5 cm ³ .
Eau distillée	Qs. p. 10 cm ³ .

On porte au bain-marie bouillant pendant 30 minutes ou 1 heure.

Durée de l'expérience	Cm ³ de pyruvate de sodium 0,1M	Cm ³ acide periodique 0,1M consommé	Cm ³ acide periodique 0,1M consommé par cm ³ de pyruvate 0,1M
30 minutes	2	2,03	1,015
—	2,5	2,46	0,984
—	3	2,75	0,917
1 heure	4	3,9	0,975

Il est donc nécessaire pour avoir une oxydation complète de prolonger le chauffage, lorsqu'on augmente la concentration en pyruvate de sodium. Une heure suffit lorsqu'on a 2 à 3 cm³ de pyruvate de sodium 0,1M pour 5 cm³ de solution de periodate de sodium 0,1M. Au delà il faut chauffer deux heures.

CHAPITRE II

Etude des produits de décomposition.

Puisque l'oxydation s'arrête lorsqu'on a consommé par molécule d'acide pyruvique un atome d'oxygène, la décomposition doit se faire vraisemblablement suivant la réaction.



Nous avons donc recherché l'acide carbonique et l'acide acétique et après les avoir caractérisés nous les avons dosés.

A. — Acide carbonique.

a) *Caractérisation* : sous une cloche on introduit un cristalliseur contenant un mélange d'acide periodique et de pyruvate de sodium, au-dessus un autre cristalliseur contenant de la soude 0,1N décarbonatée : 10 cm³.

On laisse réagir à la température du laboratoire pendant 24 heures. On traite alors la soude du cristalliseur par du chlorure de baryum à 33 p. 100 1 cm³. Il se fait un abondant précipité blanc de carbonate de baryum. D'autre part le dosage acidimétrique de la soude indique la formation de quantités notables de gaz carbonique.

b) *Dosage* : On l'effectue comme pour l'acide lactique avec l'appareil de Desgrez en employant la même technique.

Dans le ballon de l'appareil on introduit :

Solution de pyruvate de sodium 0,1M	25 cm ³ .
Solution de periodate de sodium 0,1M	50 cm ³ .
Solution d'acide sulfurique à 50 p. 100	1 cm ³ .
Eau distillée	24 cm ³ .

Dans le premier absorbeur on met 25 cm³ de soude 0,2N et 10 cm³ dans le deuxième.

On chauffe au bain-marie bouillant pendant une heure en maintenant un courant d'air privé de gaz carbonique. Le débit de l'air est de deux litres par heure environ. Après une heure de chauffage on refroidit et on balaye l'appareil par le courant gazeux pendant

une heure et demie. On dose la soude en excès en présence de chlorure de baryum à 33 p. 100 par l'acide chlorhydrique 0,2N en utilisant la phtaléine du phénol comme indicateur.

Résultats.

1° Dosage.

Acide chlorhydrique 0,2N employé pour le témoin : 47,52 cm³.

Acide chlorhydrique 0,2N employé pour la soude carbonatée : 23,5 cm³.

Il s'est donc formé pour 25 cm³ de solution d'acide pyruvique 0,1M 24,02 cm³ d'acide carbonique 0,2N soit pour une molécule d'acide pyruvique 0 molécule 96.

2° Dosage.

Acide chlorhydrique 0,2N employé pour le témoin 47,53.

Acide chlorhydrique 0,2N employé pour le dosage 23,08 ce qui fait 24 cm³ 45 d'acide carbonique 0,2N formé, soit par molécule d'acide pyruvique 0,978 molécule d'acide carbonique.

3° Dosage.

Il s'est formé 24 cm³ 5 d'acide carbonique 0,2N soit par molécule d'acide pyruvique 0,98 molécule d'acide carbonique.

Il se forme donc bien par oxydation de l'acide pyruvique par l'acide periodique, très sensiblement une molécule d'acide carbonique par molécule d'acide pyruvique, la légère différence par défaut étant due aux erreurs apportées par l'appareil et la méthode de dosage.

B. — Acide acétique.

1) *Caractérisation* : En même temps que nous dosions l'acide periodique consommé au cours des oxydations d'acide pyruvique, nous avons suivi la variation de l'acidité du milieu. Nous avons fait, comme pour l'acide lactique les dosages avec de la soude normale dixième en présence de phtaléine du thymol. Nous savons que lorsqu'un cm³ de solution 0,1M d'acide periodique est réduit, la quantité d'acide du milieu diminue d'une quantité correspondant à 1 cm³ de soude 0,1N.

De plus, comme l'acide pyruvique est détruit il y a de ce fait, une diminution d'acidité correspondant également à 1 cm³ de soude 0,1N pour chaque cm³ d'acide periodique 0,1M consommé. La diminution globale d'acidité devrait donc être de 2 cm³ 0,1N pour chaque cm³ d'acide pyruvique 0,1M disparu.

En fait, dans le cas de l'acide pyruvique nous avons observé que la baisse d'acidité correspondait seulement à 1 cm³ 0,1N pour chaque cm³ d'acide periodique consommé si l'on a soin, avant le dosage d'éliminer l'acide carbonique en portant le mélange à ébullition dans le vide pendant quelques minutes.

Il se fait donc dans l'oxydation un composé acide dont la formation compense exactement l'acide pyruvique oxydé; vraisemblablement ce composé est de l'acide acétique.

Nous l'avons caractérisé :

- a) en l'isolant du milieu et en le transformant en acétone.
- b) par la méthode de Duclaux.

a) *Caractérisation après transformation en acétone* : On fait réagir dans le ballon d'un appareil de Pregl l'acide periodique sur le pyruvate de sodium et on entraîne par un courant de vapeur d'eau les produits volatils formés. On introduit dans l'appareil :

Solution de pyruvate de sodium 0,1M 25 cm³.

Solution de periodate de sodium 0,1M 50 cm³.

On chauffe pendant une heure et quart en maintenant un courant de vapeur d'eau réglé de telle sorte que le contenu du matras ne varie pas.

Sur une partie aliquote on dose l'acide du distillat et on neutralise par un excès de carbonate de chaux. On évapore sur un bain-marie; on a un résidu blanc d'acétate de calcium et de carbonate de chaux. Ce résidu est chauffé au rouge dans un tube à essai muni d'un tube à dégagement. Les vapeurs sont reçues dans une fiole refroidie contenant quelques centimètres cubes d'eau distillée. La solution est soumise aux essais suivants :

1) 1 cm³ est traité par le réactif de Nessler : on obtient un précipité jaune pâle, soluble dans les acides.

2) un cm³ est traité par quelques gouttes de lessive de soude et d'une solution récemment préparée de nitroprussiate de sodium à 10 p. 100; on acidifie par de l'acide acétique. On obtient une coloration rouge vineux intense caractéristique de l'acétone.

3) un cm³ est traité par de l'iode en milieu alcalin, on obtient un précipité jaune à odeur d'iodoforme.

Cet ensemble de réaction caractérise l'acétone provenant de la décomposition pyrogénée de l'acétate de calcium.

b) *Caractérisation par la méthode de Duclaux* : La méthode de Duclaux permet à la fois la caractérisation et le dosage de l'acide acétique. Nous avons cherché à l'appliquer aux mélanges obtenus par action du periodate de sodium sur le pyruvate de sodium, sans isoler au préalable l'acide acétique du milieu où il s'est formé.

Mais de tels mélanges sont assez riches en sels et par distillation leur concentration saline augmente. Cette modification des milieux peut amener des perturbations dans la distillation de l'acide. Aussi avons-nous d'abord établi la courbe de distillation de l'acide acétique dans de tels milieux. Nous avons opéré suivant les indications données par Fournier dans sa thèse de Doctorat en pharmacie (11).

Dans un ballon de 300 cm³ on introduit 100 cm³ de solution de periodate de sodium 0,2M. On chauffe à feu nu avec réfrigérant à

reflux, pendant 3 heures ; le chauffage décompose partiellement le periodate et le transforme en iodate, car la décomposition du periodate de sodium est assez importante lorsqu'on le chauffe à feu nu.

On introduit alors 10 cm³ d'acide acétique à 6 p. 100, soit un centième de molécule. On adapte au ballon un bouchon muni d'un tube recourbé deux fois et dont la branche montante a une longueur de 20 à 25 cm et sert de colonne à rectifier ; la branche descendante est reliée à un réfrigérant.

On chauffe modérément et on recueille les distillats de 20 en 20 cm³. On dose dans chaque partie l'acide distillé par la soude 0,1N en présence du phénolphthaléine. On calcule les résultats en p. 100 d'acide distillé.

Voici les résultats obtenus ; dans la deuxième colonne on donne les chiffres théoriques.

Cm ³ de distillat	Cm ³ de soude 0,1N employés	Acide acétique distillé (p. 100)		Erreur par excès pour 100
		Trouvé	Théorique	
20	13	13	12,2	6,5
40	27,27	27,21	25,6	6,2
60	43,25	43,25	40,4	7
80	61,85	61,85	57,5	7,2
100	86,30	86,30	80	8

On a donc toujours une erreur par excès qui se maintient aux environs de 7 p. 100 et qui augmente un peu vers la fin. Elle est due vraisemblablement à la concentration en sels de la solution, concentration qui croît à mesure que l'eau distille. De toute façon la courbe de distillation est sensiblement la même et est seulement un peu décalée.

Application au dosage de l'acide acétique formé par oxydation de l'acide pyruvique.

On introduit dans un ballon de 300 cm³ :

100 cm³ de solution de periodate de sodium 0,1M.

1 gr. 10 de pyruvate de sodium (0,1 molécule).

On fait dissoudre et on ajoute 10 cm³ d'eau distillée. On chauffe pendant deux heures au bain-marie bouillant, avec un réfrigérant à reflux. Ce temps est largement suffisant pour que l'oxydation du pyruvate de sodium soit terminée. On adapte alors au ballon le tube deux fois coudé, muni du réfrigérant descendant et on distille lentement. On recueille le distillat par fractions de 20 cm³.

On dose par de la soude 0,1N en présence de phénolphthaléine, l'acide acétique contenu dans le distillat.

On trouve pour les	20 premiers cm ³	12,78 cm ³ soude 0,1N
	40 — —	27,01 —
	60 — —	43,3 —
	80 — —	62,65 —
	100 — —	86,5 —

Ces chiffres concordent très sensiblement avec ceux trouvés pour l'expérience témoin portant sur un centième de molécule d'acide acétique. On en conclut donc que 1,10 de pyruvate de sodium donne par oxydation 0 g. 60 d'acide acétique, donc une molécule d'acide par molécule de pyruvate de sodium.

L'équation d'oxydation de l'acide pyruvique par le periodate de sodium est donc bien :



Remarque.

En prolongeant la durée de l'oxydation de l'acide pyruvique et en employant un grand excès de periodate de sodium, on ne parvient pas à réduire plus d'une molécule d'acide periodique par molécule d'acide pyruvique ce qui laisse supposer que dans les conditions de nos expériences l'acide acétique reste inattaqué. Pour confirmer cette manière de voir nous avons fait réagir directement l'acide periodique sur l'acide acétique.

Action de l'acide periodique sur l'acide acétique.

Dans une ampoule on introduit :

Solution de periodate de sodium 0,1M	5 cm ³ .
Solution d'acide acétique 0,1M	2 cm ³ .
Eau distillée	3 cm ³ .

On scelle. On prépare également une autre ampoule contenant 5 cm³ de solution de periodate de sodium 0,1M et 5 cm³ d'eau distillée. On les porte 24 heures au bain-marie bouillant. On dose dans chacune d'elles l'acide periodique suivant la technique habituelle, on trouve pour l'ampoule témoin 5 cm³ 27 d'iode 0,1N et pour l'ampoule contenant l'acide acétique 5 cm³ 25. Il n'y a donc pas eu réduction de l'acide periodique. Cependant nous avons observé que l'acide formique s'oxydait très nettement dans des conditions analogues. Nous avons cherché si cette résistance remarquable s'étendait aux homologues supérieurs de l'acide acétique et en particulier à l'acide propionique. Nous avons répété avec l'acide propionique les mêmes expériences qu'avec l'acide acétique.

2 cm ³ solution d'acide propionique 0,1M.
5 cm ³ solution de periodate de sodium 0,1M.
3 cm ³ d'eau,

sont introduits dans une ampoule que l'on scelle et que l'on chauffe pendant 24 heures au bain-marie bouillant en même temps qu'une ampoule contenant un mélange témoin. Dans les deux ampoules on retrouve la même quantité d'acide periodique. Pas plus que l'acide acétique, l'acide propionique ne s'oxyde par l'acide periodique lorsqu'on le traite à la température du bain-marie pendant 24 heures.

Conclusions.

Nous avons montré que l'acide pyruvique s'oxydait sous l'action de l'acide periodique en acide acétique et en gaz carbonique. La réaction est quantitative comme nous l'avons établi par le dosage de l'acide acétique et du gaz carbonique formés.

Cette oxydation est beaucoup plus rapide que celle de l'acide lactique, même si l'on ne considère dans l'oxydation de celui-ci que la phase de décomposition en acétaldéhyde et gaz carbonique.

QUATRIÈME PARTIE

APPLICATIONS

Nous avons essayé d'utiliser pour des applications d'ordre analytique les réactions d'oxydation de l'acide lactique et de l'acide pyruvique. Nous décrivons successivement le dosage de l'acide lactique en solutions pures et en solutions glucosées; le dosage de l'acide pyruvique en solutions pure et enfin nous avons essayé de mettre au point le dosage de l'acide lactique en présence d'acide pyruvique.

CHAPITRE PREMIER

Dosage de l'acide lactique en solution pure

Nous avons d'abord utilisé la technique qui nous a servi précédemment au dosage de l'aldéhyde. Nous la rappelons ci-dessous mais l'usage nous ayant révélé certains inconvénients, nous y avons substitué une deuxième technique plus commode que nous avons décrite et qui nous permet même des microdosages.

Macrométhode employant l'appareil de Pregl.

La technique employée est celle qui a été décrite au chapitre 3 de la 1^{re} partie. On part de 10 cm³ de solution à doser dont la concentration en acide peut varier entre 0,1 et 1 p. 100 et on utilise les mêmes quantités d'acide sulfurique et d'acide periodique. On utilise suivant la teneur en acide lactique de la prise d'essai des quantités variables de réactif mercuriel; pour les doses d'acide lactique allant de 10 à 70 millig., 10 cm³ de réactif mercuriel et 15 cm³ de lessive de soude; pour les doses supérieures à 70 mmg. 15 cm³ de solution mercurielle et 20 cm³ de lessive de soude.

Dans ces conditions, l'aldéhyde contrairement à ce qu'on pourrait

craindre, est totalement capté par le réactif. Nous l'avons vérifié en mettant deux absorbeurs en série. Le deuxième ne contenait pas trace d'aldéhyde.

Le dosage de l'aldéhyde est fait iodométriquement.

Calcul des résultats.

Soit n le nombre de cm^3 de solution d'hyposulfite de sodium 0,1N employé pour saturer l'excès d'iode, la teneur en acide lactique de la prise d'essai, exprimée en milligrammes est :

$$(20 - n) \times 9$$

Résultats obtenus.

Nous avons fait des dosages d'acide lactique portant sur des quantités variant de 10 à 90 millg.

Dans chaque cas, il fut fait deux dosages; les chiffres obtenus coïncidaient à 1 p. 100 près. Nous donnons dans le tableau suivant la moyenne de ces dosages.

Milligrammes d'acide lactique		Erreur p. 100
Trouvés	Théoriques	
8,90	9,0	— 1
26,46	27,0	— 2
44,28	45,0	— 1,6
89,37	90,0	— 0,7

Cette méthode se prête donc bien au dosage de l'acide lactique. Elle peut présenter cependant quelques inconvénients :

1) Le liquide qui distille dilue le réactif mercuriel; aussi la dissolution du mercure dans l'iode devient très longue et peut n'être pas complète. On peut remédier à cela en décantant le liquide surnageant le précipité mercuriel sur un filtre en verre d'Iéna G 4 recouvert de sulfate de baryum. Après filtration le mercure qui est passé sur le filtre est ajouté au reste du précipité et on termine le dosage suivant la technique habituelle.

2) Les joints en caoutchouc, inévitables dans cet appareil cèdent très souvent à la vapeur d'eau des matières volatiles réduisant le réactif mercuriel et susceptibles d'entacher le dosage d'une erreur par excès. Il est nécessaire d'utiliser le minimum de joints en caoutchouc et de faire un essai à blanc pour connaître la correction à apporter au dosage.

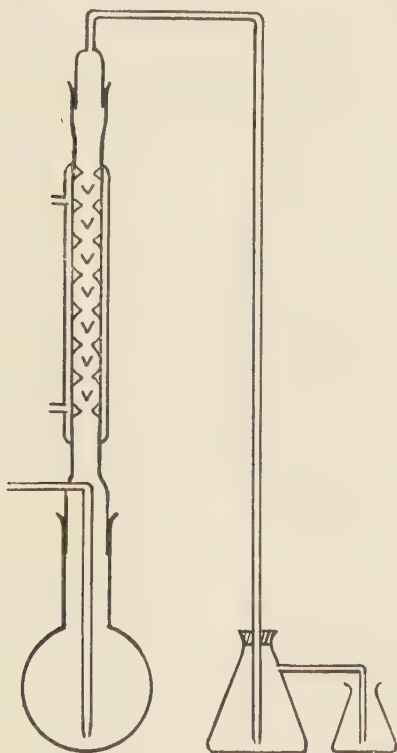
Pour éviter ces causes d'erreur, nous avons cherché à entraîner l'aldéhyde non pas par un courant de vapeur, mais par un courant d'air.

Dosage de l'acide lactique par entraînement de l'aldéhyde par un courant gazeux.

Le dosage est basé sur le même principe que le précédent, la seule différence étant la substitution de l'air à la vapeur d'eau.

Appareil.

Celui-ci se compose d'un ballon de 200 cm³ portant un ajutage rodé à 2 tubulures : l'une d'elles plonge jusqu'au fond du ballon et sert à l'arrivée de l'air, la deuxième est soudée à un réfrigérant Vigreux. Celui-ci est muni d'un rodage s'adaptant à un tube de dégagement deux fois coudé. Le tube plonge dans une fiole d'Erlenmeyer à tubulure latérale qui sert d'absorbeur, la fiole est reliée par sa tubulure à une deuxième fiole servant également d'absorbeur.



Technique.

Dans le ballon on introduit 10 cm³ de solution lactique à doser; la teneur de celle-ci doit être comprise entre 0,1 et 1 p. 100 d'acide lactique. On ajoute 10 cm³ de solution de periodate de sodium à 10 p. 100. Cette solution est faite avec de l'acide sulfurique normal. On ajoute également 2 cm³ de solution sulfurique à 50 p. 100.

On répartit dans les absorbeurs le réactif mercuriel et la soude.

On utilise 10 cm³ de solution mercurielle concentrée et 15 cm³ de lessive de soude; on ne met dans le deuxième absorbeur que 5 cm³ de ce mélange, le reste étant réservé pour le premier. Comme dans la méthode précédente, on augmente la quantité des deux réactifs lorsque la prise d'essai contient plus de 70 millg. d'acide lactique.

On ajoute au contenu du premier absorbeur 5 cm³ de suspension de sulfate de baryum à 20 p. 100. On fait passer le courant gazeux dans l'appareil à la vitesse de 10 à 20 litres par heure environ. Il

faut qu'il soit suffisamment rapide pour entraîner tout l'aldéhyde et pas trop pour que celui-ci puisse être capté complètement par le réactif mercuriel. On chauffe le ballon de façon à maintenir l'ébullition pendant une demi-heure. Quand le chauffage est terminé, on verse le contenu du deuxième absorbeur dans le premier. On acidifie et on termine par un dosage iodométrique.

Nous avons vérifié que dans ces conditions, deux absorbeurs suffisaient. Un troisième serait nécessaire si l'on augmentait la vitesse du courant gazeux, mais cette augmentation n'améliore pas les résultats.

Résultats obtenus.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Acide lactique en milligrammes		Erreur p. 100
De la prise d'essai	Trouvé	
87	83,4	— 4,3
43,6	42,4	— 2,7
43,6	42,4	— 2,7
43,6	42,2	— 3,2
26,1	25,5	— 2,4
26,1	25	— 4,1
8,7	8,6	— 0,6

L'erreur moyenne est de trois p. 100 par défaut.

Micro-dosage de l'acide lactique en solution pure.

Nous avons pu par la méthode précédente, faire avec une approximation suffisante, des dosages d'acide lactique sur des prises d'essai contenant de 0 mmg 50 à 1 mmg d'acide.

La technique est modifiée comme suit :

Dans le ballon de l'appareil on met :

Solution lactique à doser 5 cm³.

Solution de periodate de sodium à 10 p. 100 3 cm³.

Solution d'acide sulfurique à 50 p. 100 1 cm³.

On prépare un mélange mercuriel ainsi composé :

Solution mercurielle concentrée 2 parties.

Lessive de soude 3 —

On en utilise 6 cm³ pour le premier absorbeur et 1 cm³ dans le second.

On fait passer un courant d'air à la vitesse de 10 litres à l'heure. On chauffe pour maintenir une légère ébullition. Pour éviter les

surchauffes on interpose entre la flamme et le ballon un carton d'amianté percé d'un trou circulaire garni de toile métallique.

Pendant le premier quart-d'heure de chauffage on ne fait pas circuler d'eau dans le réfrigérant. Le liquide du ballon distille partiellement ce qui entraîne l'aldéhyde plus complètement. Pour avoir des résultats satisfaisants il faut que le liquide du ballon soit concentré environ de moitié.

Après un quart d'heure de distillation on rétablit la circulation d'eau et on continue le chauffage pendant trois-quarts d'heure en maintenant le courant gazeux.

On réunit alors les contenus des deux absorbeurs, et on acidifie par de l'acide sulfurique à 50 p. 100 (5 à 6 cm³ environ), on refroidit, on ajoute 5 cm³ d'iode 0,02N.

On agite jusqu'à dissolution du précipité mercuriel et on dose l'excès d'iode par l'hyposulfite de soude 0,01N.

On opère comparativement avec un témoin constitué par 6 cm³ de mélange réactif mercuriel et soude, qu'on acidifie par l'acide sulfurique à 50 p. 100. On y ajoute 6 cm³ d'iode 0,02N, on dose par l'hyposulfite de sodium 0,01N, soit N cm³. Si *n* est le nombre de cm³ d'hyposulfite de sodium employé dans le dosage, la quantité d'acide lactique de la prise d'essai est, en milligrammes :

$$\left(\frac{N-n}{2} \right) \cdot 0,9$$

Résultats obtenus.

Acide lactique en milligrammes		Erreur p. 100
De la prise d'essai	Trouvé	
0,436	0,414	— 5
0,436	0,410	— 6
0,436	0,428	— 2
0,655	0,631	— 3,3
0,655	0,643	— 1,7
0,87	0,823	— 5,5
0,87	0,828	— 5
0,87	0,835	— 5

L'erreur moyenne est de 4 p. 100 par défaut avec un flottement de plus ou moins deux pour cent.

CHAPITRE II

Dosage de l'acide lactique en milieu glucosé.

Dans le premier chapitre, nous avons donné une méthode de dosage de l'acide lactique en solution pure. Nous avons essayé d'appliquer cette méthode à des milieux plus complexes et nous avons étudié le dosage de l'acide lactique en présence de glucose.

Lange [2] a montré que le glucose est attaqué à froid par l'acide periodique assez rapidement et que l'on obtient une molécule d'aldéhyde formique par molécule de glucose oxydée. Il convient donc d'éliminer le glucose du milieu pour que la méthode soit applicable.

Nous avons d'abord essayé les méthodes de défécation : la méthode de van Slyke par le sulfate de cuivre et la chaux et la défécation par la baryte alcoolique [Fatome (3)]. Ces procédés ne nous ont pas donné de résultats satisfaisants ainsi que le montrent les expériences suivantes et nous avons été amené à utiliser l'extraction de l'acide lactique par un solvant non miscible.

Défécation par le sulfate de cuivre et la chaux (méthode de van Slyke).

Nous avons cherché :

1° si l'élimination du glucose était totale.

2° si l'acide lactique n'était pas entraîné par le précipité.

Les essais ont donc porté sur trois solutions A, B, C.

A : Solution de glucose à 1, 25 p. 100.

B : Glucose	1,25 g.
Acide lactique	2,66 g.
Eau distillée Q.S. p.	100 cm ³

C : Solution d'acide lactique à 2,66 g. p. 100.

Réactifs utilisés.

1° Solution de sulfate de cuivre à 20 g. pour 100 cm³.

2° Lait de chaux à 10 p. 100.

Défécation.

25 cm³ de solution A, B ou C sont introduits dans une fiole jaugée de 100 cm³. On ajoute par petites portions et en agitant chaque fois 10 cm³ de solution de sulfate de cuivre et 10 cm³ de lait de chaux. On laisse en contact une demi-heure; on complète à 100 cm³ avec de l'eau distillée et on filtre.

On introduit dans le ballon de l'appareil à dosage d'acide lactique 10 cm³ de solution déféquée, on ajoute 10 cm³ de solution de périodate de sodium à 10 p. 100 et 2 cm³ d'acide sulfurique à 50 p. 100. On opère le dosage suivant la technique précédemment indiquée en utilisant 5 cm³ de réactif mercuriel 7, 5 cm³ de soude et 10 cm³ d'iode 0,1N.

On dose à l'hyposulfite de soude 0,1N l'excès d'iode dans les mélanges et dans un témoin.

On trouve : 1° pour la solution A : 9,90 cm³ d'hyposulfite 0,1N.
pour le témoin 9,92 cm³ —
le glucose est donc pratiquement éliminé.

2° pour la solution B : 8,72 cm³ —

L'acide lactique trouvé est donc, pour la prise d'essai dont la teneur théorique est : 66,5 mmg. ; 54 mmg., soit une erreur par défaut de 18 p. 100.

3° pour la solution C 8,65 cm³ d'hyposulfite ce qui donne 57,2 mmg. d'acide lactique, donc une erreur par défaut de 10,9 p. 100.

L'acide lactique est donc entraîné par le précipité; l'entraînement est plus important en solution glucosée qu'en solution pure. Ces résultats concordent avec ceux donnés par Fournier dans sa thèse de doctorat (11).

Défécation par la baryte alcoolique.

La technique utilisée a été celle donnée par Fatome (3) pour le dosage du glycérol en présence des sucres.

10 cm³ de solution à déféquer sont additionnés de 2,5 g. de baryte hydratée finement pulvérisée. (1 g. de baryte élimine 192 millg. de glucose). On laisse en contact une heure et quart à la glacière et on complète le volume à 110 cm³ avec de l'alcool à 96°. On laisse précipiter pendant 24 heures, on centrifuge et on filtre. On utilise le filtrat pour le dosage.

Pour éviter les erreurs par excès dues à l'oxydation de l'alcool on évapore 25 cm³ de filtrat à sec en opérant au bain-marie et dans le vide. On reprend le résidu sec par quelques cm³ d'eau distillée et on évapore à nouveau à sec dans les mêmes conditions; on répète cette opération encore une fois pour éliminer toute trace d'alcool. Le résidu est repris par 10 cm³ d'eau distillée et on termine sur cette

solution le dosage comme précédemment en utilisant 10 cm³ de réactif mercuriel, 15 cm³ de lessive de soude et 20 cm³ d'iode 0,1N.

Nous avons appliqué cette technique :

1° à une solution pure de glucose.

2° à une solution pure d'acide lactique.

3° à des solutions glucolactiques plus ou moins concentrées en glucose.

Résultats.

1° Solution de glucose à 3,60 p. 100

25 cm³ de cette solution déféquée représentent 82 mmg. de glucose. On constate qu'elle ne donne pas par oxydation de produits réduisant le réactif mercuriel. Le glucose est donc totalement éliminé.

2° Solution d'acide lactique 0,1M

25 cm³ de filtrat alcoolique contiennent 2,27 cm³ d'acide 0,1M. On trouve par le dosage 2,09 soit une erreur par défaut de 8 p. 100.

3° Solutions glucolactiques

On a traité par la baryte et l'alcool (2,5 g. de baryte, alcool à 96° Q.S. pour 110 cm³) les mélanges suivants :

A :	Solution d'acide lactique 0,1M	10 cm ³
	Solution de glucose M	2 cm ³ (360 mmg)
B :	Solution d'acide lactique 0,1M	10 cm ³
	Solution de glucose 0,125M	4 cm ³ (90 mmg.)
C :	Solution d'acide lactique 0,1M	10 cm ³
	Solution de glucose 0,125M	2 cm ³ (45 mmg.)

On trouve par dosage sur 5 cm³ de filtrat, au lieu de 2,27 cm³ d'acide 0,1M :

pour le mélange A	1,07 cm ³ .
pour le mélange B	1,51 cm ³ .
pour le mélange C	1,78 cm ³ .

On a donc des erreurs par défaut respectivement de 52, 33 et 21 p. 100. Il y a donc entraînement de l'acide par les réactifs. Celui-ci est relativement faible lorsqu'on opère sur des solutions pures mais devient considérable en milieu glucosé. L'erreur est alors proportionnelle à la teneur en glucose de la solution.

Les méthodes de défécation ne nous ayant pas permis le dosage de l'acide en milieu glucosé, nous avons étudié son extraction par un solvant volatil approprié, l'éther dans lequel le glucose est insoluble.

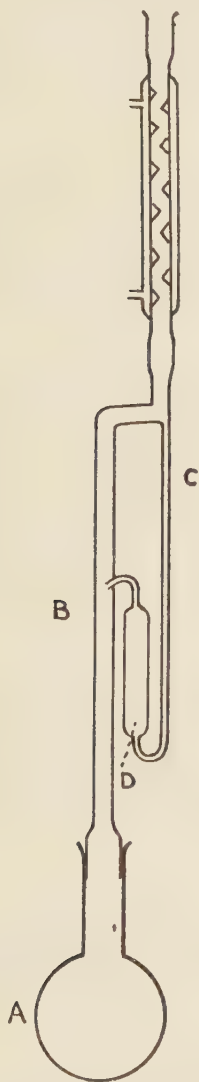
Extraction par l'éther.

Les essais ont porté sur des milieux solides et sur des milieux liquides. Seuls ces derniers nous ont donnés des résultats satisfaisants.

Dans les expériences en milieux solides, la solution à doser était

amenée à l'état de poudre sèche par addition de sulfate de soude anhydre et épuisée par l'éther dans un appareil de Kunagava. L'épuisement était toujours incomplet et se faisait irrégulièrement. Ceci semblait du à la formation dans la masse solide de canaux que nous n'avons jamais pu éviter.

C'est pourquoi nous avons employé l'épuisement en milieu liquide.



Principes.

La solution à doser est épuisée par de l'éther qui la traverse de bas en haut. L'éther chargé d'acide est agité avec une solution alcaline qui dissout l'acide. La solution alcaline privée par distillation dans le vide de l'éther dissout est employée pour le dosage.

Appareil.

Nous avons utilisé un appareil à extraction continue. Celui-ci se compose d'un ballon A pourvu d'un rodage normalisé sur lequel s'adapte l'appareil extracteur proprement dit. Il est formé d'un tube vertical B de 1 cm. de diamètre rodé dans le bas, coudé à la partie supérieure et soudé à un deuxième rodage, le faisant communiquer avec un réfrigérant de Vigreux qui condense les vapeurs d'éther qui montent par le tube B; l'éther condensé redescend par un tube C plus étroit que le premier; le tube C est coudé dans le bas et est soudé à une ampoule D contenant le liquide à épuiser. Après avoir traversé l'ampoule D et son contenu l'éther retombe dans le tube B par un tube effilé et de là va dans le ballon A.

Technique d'extraction.

Divers essais effectués d'abord en solution pure, nous ont permis de mettre au point la technique suivante.

A) Préparation de la solution à épuiser.

Pour avoir un épuisement satisfaisant de la solution, il est nécessaire de l'acidifier et de la saturer de sels neutres, ce qui facilite la dissolution de l'acide dans l'éther.

Pour cela 25 cm³ de solution sont introduits dans une fiole jaugée de 50 cm³; on ajoute deux cm³ de solution d'acide sulfurique à 50 p. 100, et on fait dissoudre 18 g. de sulfate neutre d'ammonium. Après dissolution, on complète à 50 cm³ avec une solution de sulfate d'ammonium contenant 500 g. de sel par litre. On procède à l'épuisement sur 10 cm³ de solution ainsi préparée.

La prise d'essai doit contenir de 15 à 100 mmg. d'acide pour que l'on ait un épuisement et un dosage correct. La solution initiale doit contenir de 0,30 à 2 g. d'acide lactique pour 100 cm³. On peut, si elle est plus faible, en prélever 35 cm³ au lieu de 25 et 10 cm³ si elle est plus forte.

B) Epuisement.

10 cm³ de solution préparée sont introduits dans l'ampoule D de l'appareil. Dans le ballon A on introduit 10 cm³ de solution de soude 0,2N et on adapte le ballon à l'appareil. On verse par le haut de l'éther de façon à remplir l'ampoule et avoir un excès de 10 cm³ environ; on place le réfrigérant et on chauffe le ballon sur bain-marie électrique. On poursuit l'épuisement pendant deux heures.

C) Elimination de l'éther.

Quand l'épuisement est terminé on refroidit sous un courant d'eau et on introduit dans une ampoule à décanter de 100 cm³ le contenu du ballon (soude et éther) et on ajoute l'éther resté dans l'ampoule D. L'appareil à extraction et celui du dosage de l'acide lactique ayant les mêmes rodages il est inutile de rincer le ballon A pour entraîner toute la solution sodique car il servira pour le dosage.

On agite l'ampoule à décanter pendant quelques minutes et on laisse décanter; on soutire la couche aqueuse dans le ballon et on la remplace par 10 cm³ d'eau distillée et 1 cm³ de soude 0,2N; on agite à nouveau et décante les eaux de lavage dans le ballon. On répète encore une fois cette opération.

On adapte au ballon un bouchon à deux trous, l'un muni d'un tube effilé pour la rentrée de l'air et l'autre d'un tube deux fois coudé arrivant dans une fiole à vide. On fait le vide à la trompe à eau et on chauffe au bain-marie pendant cinq minutes environ pour éliminer l'éther dissout et concentrer partiellement la solution.

Celle-ci est alors prête pour le dosage.

Justification du mode opératoire.

1° Temps d'épuisement.

Il doit être au moins de deux heures; après un épuisement de une heure quinze on ne retrouve que 77 p. 100 de l'acide et après une heure quarante cinq 92 p. 100.

2° Emploi de la soude 0,2N.

Elle a pour but d'épuiser la solution étherée à mesure qu'elle tombe dans le ballon. Sans cette précaution l'acide lactique serait en partie entraîné par les vapeurs d'éther et se redissoudrait dans l'ampoule. L'épuisement serait toujours incomplet ainsi que nous

l'avons observé dans nos premiers essais. Il restait toujours dans la solution à épuiser de l'acide caractérisable par le réactif de Berg.

Nous avons vérifié d'autre part que les vapeurs d'éther entraînent l'acide lactique : dans un ballon à distiller on introduit 1,022 g. d'acide titrant exactement 90 p. 100 d'acide lactique soit 0,92 g. d'acide pur. On ajoute 50 cm³ d'éther lavé au préalable à la soude et à l'eau distillée pour le priver de ses impuretés acides. On distille lentement l'éther. Le distillat agité avec le réactif de Berg le colore en jaune alors que l'éther non distillé ne le colorait pas. D'autre part par dosage acidimétrique de l'acide restant dans le ballon on trouve 0,87 g. d'acide lactique; on a donc une perte de 5,4 p. 100.

Dosage de l'acide lactique dans la liqueur d'épuisement.

Elle s'opère suivant la technique indiquée page 57 que nous résumons ici.

La solution privée d'éther est additionnée de 5 cm³ d'acide sulfurique à 50 p. 100 et de 10 cm³ de solution de periodate de sodium à 10 p. 100.

On utilise 10 cm³ de solution mercurielle concentrée et 15 cm³ de lessive de soude que l'on répartit dans les deux absorbeurs si l'on a affaire à des quantités d'acide lactique comprises entre 10 et 50 mmg. et respectivement 15 et 20 cm³ de ces réactifs pour les quantités supérieures. On ajoute dans le premier absorbeur 5 cm³ de suspension de sulfate de baryum à 20 p. 100. On fait circuler dans l'appareil un courant d'air et on chauffe pendant une demie heure.

On réunit le contenu du second absorbeur au premier, on acidifie par de l'acide sulfurique à 20 p. 100 en volume, on refroidit et on ajoute 20 ou 30 cm³ de solution d'iode 0,1N, on agite jusqu'à dissolution du mercure; on titre l'excès d'iode par de l'hyposulfite de sodium 0,1N.

On opère comparativement avec un témoin composé des mêmes quantités de réactif mercuriel, de soude, d'acide sulfurique et d'iode.

Calcul des résultats.

Soit N le nombre de cm³ d'hyposulfite de sodium employés pour le témoin et n le nombre de cm³ employés pour le dosage, l'acide lactique contenu dans la prise d'essai est en milligrammes :

$$\left(\frac{N - n}{2}\right) 9$$

et dans 100 cm³ de solution à étudier

$$\left(\frac{N - n}{2}\right) 9 \times 20 = (N - n) \times 90$$

Résultats obtenus.

1° Solution pure d'acide lactique.

On a opéré sur une solution environ 0,1M, 100 cm³ contenaient 0,87 g. d'acide lactique.

On a trouvé 0,84 g. p. 100

0,83 g. —

l'erreur par défaut est donc de 3,6 et de 4,6 p. 100.

2° Solutions lactiques glucosées.

Nous avons opéré sur des doses d'acide lactique différentes et nous avons fait varier le rapport glucose-acide lactique.

Nous avons résumé ces essais dans le tableau suivant dans lequel nous donnons les quantités d'acide et de glucose contenues dans la prise d'essai, celle-ci correspondant à 5 cm³ de solution à étudier.

Mg. d'acide lactique	Glucose en gr.	Rapport glucose ac. lactique	Acide lactique trouvé en mmg.	Erreur pour 100
43,7	0,54	12	41,2	— 5,6
23,3	0,31	13	22	— 5,6
23,3	0,31	13	23	— 1,2
34,2	0,48	14	33,6	— 1,7
61,2	1,50	24,5	56,3	— 8
42,9	1,20	28	39,8	— 7,2
34,2	1,35	39	33,2	— 2,9
68,4	2,7	39	63,2	— 7,6
43,7	2,2	50	40,2	— 8

L'erreur moyenne est de 5 p. 100 par défaut, elle peut aller jusqu'à 8 p. 100 pour des quantités de glucose 50 fois supérieures à celle de l'acide lactique. La méthode est inutilisable lorsque le rapport glucose-acide lactique est supérieur à 50.

Remarque.

Il est nécessaire de vérifier l'éther employé. Il peut céder à la soude certaines impuretés qui réagissent avec l'acide periodique en donnant des produits volatils réduisant le réactif de Nessler. Un essai à blanc permet de connaître la valeur du solvant.

CHAPITRE III

Dosage de l'acide pyruvique et des pyruvates en solution pure.

Le dosage de l'acide pyruvique par l'acide periodique est aisé et peut se faire par deux méthodes.

1) On peut faire réagir un excès d'acide periodique sur la solution d'acide pyruvique ou de ses sels, au bain-marie bouillant pendant un temps suffisant et doser à l'iode l'acide periodique disparu, une molécule d'acide periodique correspond à une molécule d'acide pyruvique.

2) On peut faire réagir de la même façon l'acide periodique et doser avant et après le chauffage l'acidité des mélanges. De la diminution d'acidité on déduit l'acide periodique qui a été réduit, donc l'acide pyruvique existant dans la prise d'essai, car la destruction de l'acide pyruvique est compensée par la formation équimoléculaire d'acide acétique et la baisse d'acidité est uniquement due à la réduction de l'acide periodique en acide iodique.

A. — Technique à l'iode.

On fait réagir 5 cm³ de solution de periodate de sodium 0,1M sur 5 cm³ de solution d'acide pyruvique ou de pyruvate à doser. La prise d'essai doit contenir de 5 à 30 mmg. d'acide pyruvique. Le mélange est introduit dans une fiole d'Erlenmeyer de 50 cm³ et on adapte un bouchon muni d'un tube de verre de 30 cm environ servant de réfrigérant.

On porte au bain-marie bouillant pendant une heure, on peut réduire la durée du chauffage à une demi-heure lorsque la teneur en acide pyruvique de la prise d'essai est de l'ordre de 5 à 15 mg.

On refroidit la fiole sous un courant d'eau et on neutralise le mélange par un excès de bicarbonate de soude. On ajoute 15 cm³ de solution 0,1M d'anhydride arsénieux, 1 cm³ de solution d'iodure de potassium à 20 p. 100 et on laisse 10 minutes en contact. On dose ensuite l'excès d'anhydride arsénieux par l'iode décimal. On

fait un témoin avec 5 cm³ de solution de periodate de sodium 0,1N additionné de 5 cm³ d'eau distillée et chauffé une demi-heure ou une heure au bain-marie bouillant et on dose de la même façon.

Soit N le nombre de cm³ de solution 0,1N d'iode utilisés pour le dosage, n le nombre de cm³ d'iode utilisé pour le témoin : la quantité d'acide pyruvique de la prise d'essai est en mmg.

$$8,8 \frac{(N - n)}{2}$$

B. — Technique à la soude.

On opère dans les mêmes conditions de concentration et de chauffage. Après chauffage et refroidissement on ajoute au mélange 2 gouttes de solution de phtaléine du thymol à 0,5 p. 100 et on dose à la soude normale dixième jusqu'à virage au bleu pâle. Soit n le nombre de cm³ de soude 0,1N utilisés.

On fait un témoin avec 5 cm³ de solution de periodate de sodium et 5 cm³ de la solution à doser. On dose l'acidité avec la soude 0,1N en présence du thymolphaléine. Soit N le nombre de cm³ de soude 0,1N employés.

La différence N - n donne le nombre de cm³ de solution d'acide periodique 0,1M qui a été réduit. La quantité d'acide pyruvique de la prise d'essai est donc exprimée en mmg.

$$8,8 (N - n)$$

Cette technique est plus rapide que la précédente mais elle présente deux inconvénients :

- 1° le virage de la thymolphaléine est plus difficile à saisir.
- 2° elle est moins précise.

Résultats.

Nous donnons dans le tableau suivant les résultats de dosages effectués suivant ces deux techniques. Chaque chiffre est la moyenne de deux dosages :

Acide pyruvique de la prise d'essai en mmg.	Acide pyruvique trouvé		Erreur p. 100	
	Technique A	Technique B	Technique A	Technique B
8,8	8,8	8,64	0	— 1,4
13,2	13,28	12,94	+ 0,6	— 1,8
22	21,6	21,12	— 2	— 4
26,4	26,72	25,95	+ 1,2	— 1,7

CHAPITRE IV

Essais de dosage de l'acide lactique en présence d'acide pyruvique.

Nous avons essayé de doser l'acide lactique en présence d'acide pyruvique par la méthode que nous avons indiquée plus haut.

Voici comment ont été effectués ces essais. On utilise une solution mixte d'acide lactique et d'acide pyruvique (ou plus exactement de pyruvate de sodium) telle qu'elle en contienne, au total, au plus une molécule d'acide par litre.

On prend 10 cm³ d'une telle solution et on l'introduit dans le ballon de l'appareil à dosage d'acide lactique. On ajoute 20 cm³ d'une solution de periodate de sodium à 10 p. 100 et 3 cm³ d'acide sulfurique à 50 p. 100.

On introduit dans les absorbeurs le réactif mercuriel et on chauffe une demi-heure en maintenant un courant gazeux de l'ordre de 10 à 20 litres à l'heure.

On dose l'aldéhyde entraîné à l'iode, suivant la technique habituelle et on en déduit l'acide lactique.

Nous donnons dans le tableau les résultats exprimés en cm³ de solution 0,1M.

Cm ³ d'acide lactique 0,1M de la prise d'essai	Cm ³ d'acide pyruvique 0,1M de la prise d'essai	Cm ³ d'acide lactique 0,1M trouvés	Erreur p. 100
0,968	9	0,775	— 20
1,936	8	1,78	— 8,0
1,936	8	1,75	— 9,6
2,90	7	2,73	— 5,86
2,90	7	2,75	— 5,1
4,84	5	4,665	— 3,82

On n'obtient donc un résultat comparable à ceux observés pour les solutions pures, que si la quantité d'acide pyruvique est inférieure à celle d'acide lactique. Pour des doses 10 fois supérieures, l'erreur atteint 20 p. 100.

Cependant nous avons eu soin de doubler la quantité de réactif oxydant pour éviter que le milieu soit en partie épuisé avant que l'acide lactique soit oxydé, l'acide pyruvique s'oxydant plus rapidement. D'autre part nous avons pour certains dosages doublé la durée du chauffage sans que le résultat en soit modifié.

Nous avons cherché la cause de cette anomalie. Nous avons d'abord supposé que l'acide acétique formé par l'oxydation de l'acide pyruvique pouvait entraver l'oxydation de l'acide lactique.

Pour le vérifier nous avons fait un dosage d'acide lactique en présence d'acide acétique dans les conditions suivantes :

Dans le ballon de l'appareil on introduit :

Solution d'acide lactique 0,1M	0 cm ³ 97.
Solution d'acide acétique 0,1M	9 cm ³ .
Solution de periodate de sodium à 10 p. 100	20 cm ³ .
Acide sulfurique à 50 p. 100	3 cm ³ .

On chauffe une demi-heure avec courant gazeux et on fait le dosage comme d'habitude. On trouve 0 cm³ 96 d'acide lactique 0,1M, soit une erreur de 1 p. 100 environ.

L'acide acétique n'intervient donc pas pour gêner l'oxydation de l'acide lactique ou entraver l'entraînement de l'aldéhyde.

Nous avons supposé que l'acide pyruvique pouvait se condenser avec l'aldéhyde acétique; celui-ci étant bloqué ne serait entraîné qu'incomplètement. Pour contrôler cette hypothèse :

1) Nous avons introduit dans l'appareil à dosage d'acide lactique une quantité connue d'aldéhyde et de l'acide periodique, puis nous avons opéré comme pour un dosage d'acide lactique, et nous avons dosé l'aldéhyde entraîné dans les absorbeurs à réactif iodo-mercurique.

2) Dans un deuxième essai nous avons employé la même quantité d'aldéhyde et ajouté du pyruvate de sodium. Nous avons terminé comme ci-dessus.

3) Nous avons fait un essai en ajoutant à l'aldéhyde et au pyruvate de sodium, de l'acide periodique.

Première série d'essais : on emploie :

Solution d'aldéhyde 2 cm ³ = 2 cm ³ 14 de solution 0,1M.	
Solution de periodate de sodium 0,1M	30 cm ³ .
Eau distillée	8 cm ³ .
Acide sulfurique à 50 p. 100	4 cm ³ .

On introduit dans les absorbeurs 10 cm³ de réactif mercuriel et 15 cm³ de soude. On fait passer un courant gazeux et on maintient à l'ébullition pendant une demi-heure. On dose l'aldéhyde entraîné dans les absorbeurs à l'iode suivant la technique indiquée.

On trouve en cm³ de solution d'aldéhyde 0,1M 2,1 donc une erreur par défaut de 2 p. 100. On peut conclure de cet essai que *dans ces conditions* l'aldéhyde n'est pas attaqué par l'acide periodique.

Deuxième série d'essais.

On utilise :

Solution d'aldéhyde 2 cm ³ = 2 cm ³ 14 de solution 0,1M.	
Solution de pyruvate de sodium 0,1M	8 cm ³ .
Eau distillée	30 cm ³ .
Acide sulfurique à 50 p. 100	4 cm ³ .

Le dosage effectué dans les mêmes conditions que ci-dessus donne 2 cm³ 12 d'aldéhyde 0,1M.

L'acide pyruvique ne gêne donc pas l'entraînement de l'aldéhyde.

Troisième essai.

On utilise le même mélange que dans les essais précédents mais on remplace les 30 cm³ d'eau distillée par 30 cm³ de solution de periodate de sodium 0,1M. On trouve en cm³ de solution d'acétaldéhyde 0,1M 1,10 au lieu de 2 cm³ 14.

Le déficit est voisin de 50 p. 100. On retrouve donc bien le déficit observé précédemment mais il faut admettre que la condensation de l'acétaldéhyde et de l'acide pyruvique ne se ferait qu'en présence de periodate de sodium puisque l'on obtient en l'absence de celui-ci un dosage correct.

Si l'acétaldéhyde et l'acide pyruvique se condensent en présence de l'acide periodique, la présence d'acétaldéhyde dans un mélange contenant de l'acide periodique et de l'acide pyruvique devrait gêner l'oxydation de ce dernier. C'est ce qui semble se produire dans les expériences suivantes :

On chauffe au bain-marie bouillant en ampoules scellées les mélanges ainsi composés :

Mélange A : Solution d'aldéhyde 0,1M	4 cm ³ .
Solution de pyruvate de sodium 0,1M	8 cm ³ .
Solution de periodate de sodium 0,1M	25 cm ³ .
Eau distillée	Qs. p. 50 cm ³ .

Mélange B : Même composition, mais sans solution d'aldéhyde 10 cm³ de mélange représentant 0 cm³ 8 d'aldéhyde 0,1M, 1 cm³ 6 de pyruvate de sodium 0,1M et 5 cm³ de periodate 0,1M.

On chauffe pendant un quart d'heure ou une demi-heure et on dose sur deux prises d'essai de 10 cm³ chacune, l'acide periodique consommé dans chacun des mélanges A et B.

Nous savons que l'acétaldéhyde ne s'oxyde que très lentement et faiblement dans ces conditions. La quantité d'acide periodique consommée doit donc correspondre presque entièrement à celle utilisée par le pyruvate de sodium. On trouve en cm³ d'acide periodique consommé :

Mélange A. au bout d'un quart d'heure (avec aldéhyde)	1,035
Mélange B. — — — — (sans aldéhyde)	1,085
Mélange A. au bout d'une demi-heure (avec aldéhyde)	1,29
Mélange B. — — — — (sans aldéhyde)	1,34

Les mélanges ne contenant pas d'acétaldéhyde s'oxydent très légèrement plus vite que ceux en contenant, contrairement à ce qui devrait se produire, la quantité d'oxygène consommé par le pyruvate devant s'ajouter théoriquement à la très petite quantité consommée par l'aldéhyde.

Il semble donc possible qu'en présence d'acide periodique l'acide pyruvique et l'acétaldéhyde donnent un produit de condensation ne libérant l'aldéhyde que difficilement.

Puisque nous ne pouvions doser l'acide lactique en présence d'acide pyruvique par la quantité d'aldéhyde formée au cours de son oxydation, nous avons essayé une autre méthode basée sur les principes suivants :

Quand on oxyde l'acide pyruvique par le periodate, pour une molécule d'acide ayant consommé un atome d'oxygène il se forme une molécule d'acide acétique. L'acide lactique consomme par molécule également un atome d'oxygène, mais ne fournit pas d'acide, si l'on a soin d'éliminer au fur et à mesure de sa formation l'aldéhyde. Si l'on dose l'acide periodique consommé et la variation d'acidité, on trouvera dans le premier cas que la baisse d'acidité correspond uniquement à l'acide periodique réduit et dans le deuxième cas qu'elle est le double de celle due à la réduction de l'acide periodique, puisque dans le cas de l'acide lactique, la destruction de l'acide organique n'est pas accompagnée de la formation d'une nouvelle molécule d'acide compensatrice.

Il semble donc possible théoriquement de doser le mélange des acides pyruvique et lactique en oxydant celui-ci au bain-marie pendant un temps suffisamment long en entraînant l'aldéhyde par un courant gazeux; on dose en titrant l'acide periodique réduit et la variation d'acidité du mélange.

Si x est le nombre de cm^3 de solution d'acide lactique 0,1M du mélange et si y est le nombre de cm^3 de solution d'acide pyruvique 0,1M du mélange;

Si p est le nombre de cm^3 de solution 0,1M d'acide periodique consommé et que la baisse d'acidité soit mesurée par a cm^3 d'acide 0,1N on a :

$$x + y = p.$$

$$2x + y = a \text{ et par conséquent}$$

$$x = a - p.$$

$$y = 2p - a.$$

Technique.

Le mélange employé était ainsi composé :

Solution d'acide lactique 5 cm^3 = 4,77 cm^3 de solution 0,1M.

Solution de pyruvate de sodium 0,1M 3 cm^3 .

Solution de periodate de sodium 0,1M 25 cm^3 .

Eau distillée Q.S. p. 50 cm^3 .

60 cm^3 de mélange contenaient :

Sol. M/10 d'acide lactique 0,95 cm^3 .

Sol. M/10 d'acide de pyruvate 0,60 cm^3 .

Sol. M/10 de periodate de sodium 5 cm^3 .

La baisse d'acidité théorique est donc : $(0,95 \times 2) + 0,60 = 2,50$.

La consommation théorique d'acide periodique : $0,95 + 0,60 = 1,55$.

Sur deux prises d'essais de 10 cm³ on dose l'acidité. Il faut 9 cm³ 90 de soude 0,1N pour les neutraliser, en présence de thymol phtaléine. Le reste du mélange est introduit dans le ballon de l'appareil utilisé pour le dosage de l'acide lactique. On supprime le tube de dégagement, on fait passer un courant d'air à la vitesse de 20 litres à l'heure et on chauffe au bain-marie pendant 5 heures. Ce temps a été estimé suffisant après une expérience préliminaire faite avec un mélange analogue privé de pyruvate de sodium. Au bout de 5 heures on avait consommé une molécule d'acide periodique par molécule d'acide lactique et la baisse d'acidité correspondait à deux molécules d'acide monovalent.

Après 5 heures de chauffage au bain-marie on laisse refroidir et on dose, sur deux prises d'essai de 10cm³, l'acide periodique consommé et l'acidité.

Résultats obtenus.

L'acide periodique consommé fut, exprimé en cm³ de solution 0,1M 1,74. La quantité de soude nécessaire pour neutraliser les 10 cm³ de mélange 7 cm³ 25, la baisse d'acidité est donc égale à 9,9 — 7,25 = 2 cm³ 65 d'acide 0,1M.

Si on compare avec la théorie, on a :

	Trouvé	Théorique
Acide periodique consommé	1,74	1,55
Baisse d'acidité	2,65	2,50

Les deux dosages donnent une erreur par excès. Ceci est dû à ce que l'aldéhyde n'a pas été suffisamment entraîné et s'est oxydé. On constate en effet, en ajoutant du réactif mercuriel au mélange dans lequel on a dosé l'acide periodique, une réduction indiquant qu'il restait de l'aldéhyde dans le milieu.

Cette technique est donc inutilisable.

Conclusions.

Il est donc possible de doser l'acide lactique en présence d'acide pyruvique ou de pyruvates avec une approximation suffisante si la concentration moléculaire de l'acide pyruvique dans la liqueur à titrer est au plus égale à celle de l'acide lactique. Pour des doses supérieures le résultat est entaché d'une erreur par défaut qui augmente lorsque croît la teneur en acide pyruvique du milieu.

Nos expériences montrent que cette erreur est due à une disparition de l'aldéhyde sous l'influence simultanée de l'acide periodique et de l'acide pyruvique. Cette disparition provoque des variations d'acidité qui ne permettent pas non plus le dosage par voie acidimétrique.

Résumé et conclusions.

Les trois premières parties de ce travail peuvent se résumer de la manière suivante :

1° *Dégradation de l'acide lactique.*

Celui-ci est faiblement attaqué à froid, aussi nous avons opéré à la température du bain-marie bouillant, la solution d'acide periodique ne subissant, dans les conditions où nous opérons qu'une faible décomposition, évaluée à l'aide d'une expérience témoin sans acide lactique.

Dans nos expériences, la concentration de l'acide lactique correspondait à une solution 0,05 à 0,025M de ce corps et celle du réactif oxydant à une solution 0,4 à 0,1M. Dans ces conditions nous avons observé, dans une première phase d'allure rapide (1 heure environ) que la réduction d'une molécule d'acide periodique s'accompagnait de la formation, aux dépens de l'acide lactique, d'une molécule d'acétaldéhyde et d'un dégagement d'une molécule environ de gaz carbonique. Mais à cette première phase vient s'en superposer une seconde, surtout dans le cas où l'on opère en flacons scellés; la réduction de l'acide periodique continue et ne tend à s'arrêter (24 jours) que lorsque le nombre de molécules de ce réactif consommé atteint presque 6. Ce terme correspond à une combustion complète de l'acide lactique.

2° *Dégradation de l'acétaldéhyde.*

L'étude du mécanisme de cette dégradation nous a montré que, au début de l'oxydation tout au moins, la teneur en produits aldéhydiques ne diminuait que très peu, malgré une consommation importante de réactif et l'apparition de corps acides. Ce fait s'explique par la formation simultanée, d'une part d'acide formique et d'autre part, d'aldéhyde formique qui vient remplacer partiellement l'aldéhyde éthylique transformé.

L'acide formique et le formaldéhyde ont été en effet nettement caractérisés dans les produits de la réaction. Cherchant à nous rendre compte de cette formation de formaldéhyde nous avons été amené à penser que les premiers termes de l'oxydation de l'aldéhyde devraient être l'acide formique et l'alcool méthylique (équation 2). Or, il nous a été relativement facile de mettre en évidence, d'une façon indubitable, la formation de cet alcool dans les premières heures de la réaction.

Enfin nous avons vérifié que l'alcool méthylique, sous l'influence de l'acide periodique à chaud, donnait de l'aldéhyde formique ce dernier étant oxydé en acide carbonique et eau.

Le mécanisme de la dégradation de l'acide lactique et de l'acétaldéhyde peut donc se traduire par les réactions suivantes :

- (1) $\text{CH}_3\text{—CHOH—COOH} + \text{O} = \text{CH}_3\text{—CHO} + \text{CO}_2 + \text{OH}_2$.
- (2) $\text{CH}_3\text{—CH(OH)}_2 + \text{O} = \text{HCH}_2\text{OH} + \text{HCO}_2\text{H}$.
- (3) $\text{HCH}_2\text{OH} + \text{O} = \text{HCHO} + \text{OH}_2$.
- (4) $\text{HCHO} + \text{O} = \text{HCO}_2\text{H}$.
- (5) $2\text{HCO}_2\text{H} + 2\text{O} = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Si les trois dernières équations représentent des réactions d'oxydations banales, les deux premières sont remarquables, d'abord parce qu'on y retrouve le mode d'action caractéristique de l'acide periodique (rupture de la liaison carbonée). Ce mode d'action est évident pour l'équation (1); cette interprétation s'impose également pour l'équation (2) car on ne peut admettre que dans une première phase l'acide lactique serait transformé en acide pyruvique qui par décarboxylation donnerait l'aldéhyde. Cette hypothèse serait en contradiction avec les faits observés.

En effet, l'étude de l'oxydation de l'acide pyruvique par l'acide periodique nous a montré que ce composé était facilement oxydable par ce réactif, mais donnait de l'acide acétique, corps résistant d'une façon complète à l'action de l'acide periodique.

En conclusion, cette étude contribue à mettre en relief un caractère essentiel de l'action oxydante de l'acide periodique qui se manifeste par la rupture de la liaison carbonée, cette action spécifique s'exerçant non seulement sur une chaîne portant deux fonctions alcool contiguës (glycol) mais encore sur une chaîne où ces deux fonctions contiguës sont l'une un carboxyle, l'autre une fonction alcool, aldéhyde ou cétone et même sur une chaîne ne portant qu'une fonction aldéhyde (acétaldéhyde).

Dans la troisième partie consacrée aux applications analytiques, nous avons montré que l'oxydation de l'acide lactique peut être utilisée pour le dosage de ce corps, si l'on a soin d'entraîner par un courant d'air l'aldéhyde formé qui est capté dans une solution alcaline d'iodo-mercure de potassium. Nous donnons une technique qui permet de doser avec une approximation suffisante l'acide lactique en présence de cinquante fois son poids de glucose. Nous montrons également que le dosage de l'acide lactique au moyen de l'aldéhyde provenant de son oxydation periodique est possible en présence d'acide pyruvique si la proportion de celui-ci ne dépasse pas celle de l'acide lactique. Enfin l'oxydation de l'acide pyruvique, qui est plus facile que celle de l'acide lactique est également susceptible d'être utilisée pour un dosage de ce corps par évaluation de l'acide periodique consommé ou par celui de l'acide acétique produit.

Vu,
Le Président de la Thèse
H. HÉRISSEY

Vu,
Le Doyen de la Faculté
A. DAMIENS

Vu et permis d'imprimer,
Le Recteur de l'Académie
ROUSSY

BIBLIOGRAPHIE

1. — BOUGAULT (J.) GROS (R.).
Nouvelles applications du réactif de Nessler.
Caractérisation des acétones. Dosage des aldéhydes.
Journ. de Pharm. et de Chim., 1922-26-5.
2. — DENIGÈS.
Précis de Chimie analytique.
3. — FATOME (M.).
Application d'une nouvelle méthode de dosage du glycérol
aux préparations pharmaceutiques et aux vins.
Thèse de Doctorat d'Université (Pharmacie). Paris 1935.
4. — FLEURY (P.) et BOISSON (M^{lle} R.).
Action de l'acide periodique sur les acides lactique et
pyruvique.
C. R., 1937 - 204 - 1264.
5. — FLEURY et BON-BERNATETS (M^{lle} G.).
Action de l'acide periodique sur l'acide tartrique.
Journ. de Pharm. et de Chim., 1936 - 23 - 85.
6. — FLEURY (P.) et LANGE (J.).
Oxydation des acides, des alcools et des sucres par l'acide
periodique.
C. R., 1932 - 195 - 1395.
7. — FLEURY (P.) et LANGE (J.).
Etude de l'action de l'acide periodique sur les composés
polyhydroxylés.
Journ. de Pharm. et de Chim., 1933 - 17 - 196.
8. — FLEURY (P.) et LANGE (J.).
Action de l'acide periodique sur les acides alcools.
ibid. p. 313.
9. — FLEURY (P.) et LANGE (J.).
Action de l'acide periodique sur les sucres.
ibid. p. 409.
10. — FLEURY (P.) et MARQUE (J.).
Contribution à l'étude du dosage des sucres réducteurs
par les solutions alcalines d'iodomercurate.
Journ. de Pharm. et de Chim., 1929 - 10 - 292.

11. — FOURNIER (J.).
Contribution à l'étude de la perméabilité cellulaire : la pénétration des acides organiques dans les cellules de quelques champignons inférieurs.
Thèse de Doctorat d'Université (Pharmacie), Paris 1936.
12. — LANGE (J.).
Action de l'acide periodique sur les polyalcools.
Thèse de Doctorat d'Université (Pharmacie), Paris 1933.
13. — GROS (R.).
Pipette laboratoire à absorption dans le vide ; son emploi pour la recherche et le dosage des gaz et des vapeurs.
Journ. de Pharm. et de Chim., 1934 - 19 - 156.
14. — MALAPRADE (L.).
Action de l'acide periodique sur les polyalcools.
Application analytique.
Bull. Soc. Chim. France, 1926 - 39 - 325.
15. — MALAPRADE (L.).
Etude de l'action des polyalcools sur l'acide periodique et les periodates alcalins.
Bull. Soc. Chim. France, 1934 - 1 - 833.
-

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	7
----------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

Action de l'acide periodique sur l'acide lactique.	
CHAPITRE I. — Techniques utilisées.. .. .	11
Solutions employées.	11
CHAPITRE II. — Les facteurs de la réaction	14
Influence de la température.. .. .	14
Influence de la réaction du milieu.. .. .	17
CHAPITRE III. — Etude des produits de dégradation	19
Caractérisation de l'acide carbonique	19
Caractérisation de l'acétaldéhyde	20
Dosage de l'acide carbonique	22
Dosage de l'acétaldéhyde.	24
Méthode de Bougault et Gros.	24
Méthode au cyanure de potassium	25
Dosage avec la pipette laboratoire de Gros	27
Dosage avec l'appareil de Pregl	28

DEUXIÈME PARTIE

Action de l'acide periodique sur l'acétaldéhyde.	
CHAPITRE I. — Les facteurs de la réaction.. .. .	29
CHAPITRE II. — Etude des produits de dégradation	33
Caractérisation du formaldéhyde	34
Caractérisation de l'acide formique.. .. .	35
Caractérisation de l'alcool méthylique	36
CHAPITRE III.— Action de l'acide periodique sur les produits d'oxydation.	
Action sur l'acide formique.. .. .	38
Action sur l'aldéhyde formique.. .. .	39
Action sur l'alcool méthylique	41

TROISIÈME PARTIE

Action de l'acide periodique sur l'acide pyruvique.	
CHAPITRE I. — Les facteurs de la réaction	43
Influence de la température	44
Influence de la réaction du milieu	45
Influence de la concentration	48

CHAPITRE II. — Etude des produits de décomposition	49
Acide carbonique : caractérisation	49
Dosage	49
Acide acétique : caractérisation	50
Dosage	52
Action de l'acide periodique sur l'acide acétique et sur l'acide propionique	53

QUATRIÈME PARTIE

Applications.

CHAPITRE I. — Dosage de l'acide lactique en solution pure	
Macrodosage avec l'appareil de Pregl	55
Macrodosage avec entraînement gazeux.	57
Microdosage	58
CHAPITRE II. — Dosage de l'acide lactique en milieu glucosé..	60
Essais de défécation :	
Méthode de Van Slyke	60
Méthode à la baryte alcoolique.	61
Extraction de l'acide lactique par l'éther.. ..	62
Dosage de l'acide lactique	65
CHAPITRE III. — Dosage de l'acide pyruvique en solution pure.	
Technique à l'iode	67
Technique à la soude	68
CHAPITRE IV. — Dosage de l'acide lactique en présence d'acide pyruvique	69
Résumé et conclusions	74
Bibliographie	77

